

Sydnone – Untersuchungen zur Struktur und Carbenbildung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Sascha Wiechmann

aus Oldenburg (in Oldenburg)

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

16.12.2016

Dekan

Prof. Dr. rer. nat. Winfried Daum

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. Arnold Adam

Betreuer

apl. Prof. Dr. Andreas Schmidt

Gutachter

Prof. Dr. Dieter E. Kaufmann

[...]

Auf die Berge will ich steigen,
Wo die frommen Hütten stehen,
Wo die Brust sich frei erschließet,
Und die freien Lüfte wehen.

Auf die Berge will ich steigen,
Wo die dunklen Tannen ragen,
Bäche rauschen, Vögel singen,
Und die stolzen Wolken jagen.

[...]

(Aus: H. Heine, *Die Harzreise* 1920, H. A. Wiechmann, München.)

Inhalt

1	Einleitung	7
1.1	Sydnone	7
1.1.1	Beschreibung von Sydnonen - Mesoionen	8
1.2	Carbene	10
1.3	Mesomere Betaine	13
1.4	Aromatizität	14
1.4.1	Der Aromatizitätsindex (I_A) nach BIRD	17
1.4.2	NICS	18
1.4.3	HOMA	19
1.4.4	HOMHED	20
1.5	Ziel dieser Arbeit	21
2	Synthese von Sydnonen.....	21
3	Vergleich des Einflusses verschiedener Substituenten auf 4-jodsubstituierte Sydnone	25
3.1	Röntgenstrukturanalysen verschiedener Sydnone	25
3.2	Betrachtung der Sydnone mittels NMR-Spektroskopie	32
4	O-Ethylsydnone.....	35
4.1	Für weitere Experimente zugängliche Verbindungen	36
4.2	Bindungsverhältnisse	36
5	Palladiumkomplexe.....	41
5.1	Weitere Palladiumkomplexe	42
5.2	Eine Variation des Sydnons 27 als Ligand	48
6	Hybridisierung der Kohlenstoffatome C(4) und C(5).....	49
7	Carbonyl – Ja oder Nein?	56
8	Selen.....	63
9	Stickstoff-NMR-Spektroskopie	68
10	Carboxylate	74
10.1	Protonierung zur jeweiligen Carbonsäure	83
10.1.1	Röntgenstrukturanalyse der <i>N</i> -Phenylsydnon-4-carbonsäure.....	85
10.2	HRESI-MS zum Nachweis von Sydnoncarbenen aus Carboxylaten.....	87
10.3	Ein theoretisch darstellbares „Carben“	88

11	Anionische Carbene der Sydnone.....	90
11.1	Rechnungen	90
11.2	Reversibilität der Deprotonierung mit Cyanomethylithium.....	96
11.3	Ein anderer Weg zu Sydnocarbenen?	96
11.4	Abfangen des anionischen Carbens mittels Palladium	97
11.5	Abfangen des Carbens mittels Ruthenium	100
12	Aromatizität	100
12.1	Semiempirische Methode	100
12.1.1	Der „Bond-Alternation-Coefficient“	102
12.2	Rechnungen	103
12.2.1	NICS(1)-Index.....	104
12.2.2	HOMA-Index	105
12.2.3	HOMHED-Index	105
12.2.4	Zusammenfassung	106
12.3	Korrelation von ¹³ C-NMR- und Röntgenstrukturdaten.....	107
12.3.5	Addition von Jod	109
12.3.6	Charge-Transfer-Komplexe	111
12.3.7	Ramanspektroskopie.....	112
12.4	<i>N</i> -(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon	113
12.4.1	<i>N</i> -(2',6'-Diisopropylphenyl)- <i>O</i> -ethylsydnon	118
13	Rhodium.....	120
14	Bor	122
15	Katalyse.....	124
15.1	Kupplungen mit 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen	125
15.1.1	Carboxylate in der SUZUKI-MIYaura-Kupplung	127
15.1.2	Berechnung der Energieunterschiede	129
15.1.3	Der Einfluss der Nitrogruppen auf die Bindungsverhältnisse im 2,5-Dinitrothiophen	130
15.2	Mögliche Mechanismen bei der Kupplung	131
15.3	Perarylierte Thiophene	134
15.3.4	Berechnung der Energieunterschiede	135
15.3.5	Eine strukturelle und spektroskopische Besonderheit	136
15.4	Welches ist die minimale, noch effizient wirksame Katalysatorkonzentration?..	140
15.4.6	Nähere Betrachtung des 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthrens	142

15.5	Ein vinylisches Testsystem.....	144
15.6	Grenzen des Katalysators	145
15.7	Andere Kupplungsreaktionen mit Sydnon-Palladiumkomplexen	146
16	Experimentelles.....	147
16.1	Allgemeines	147
16.2	Versuche zu Kapitel 2	151
16.3	Versuche zu Kapitel 3 und 4 – Halogenierungen	189
16.4	Versuche zu Kapitel 4 – <i>O</i> -Ethylierungen	202
16.5	Versuche zu Kapitel 5 und 11.....	218
16.6	Versuche zu Kapitel 8	223
16.7	Versuche zu Kapitel 10	225
16.8	Versuche zu Kapitel 15	241
17	Röntgenstrukturdaten	252
17.1	<i>N</i> -Mesitylsydnon (13)	252
17.2	<i>N</i> -(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon (14)	256
17.3	4-Jod- <i>N</i> -phenylsydnon (29).....	265
17.4	4-Jod- <i>N</i> -mesitylsydnon (30).....	270
17.5	<i>N</i> -Benzyl-4-jodsydnon (31).....	275
17.6	<i>N</i> -(4'-Fluorophenyl)-4-jodsydnon (32).....	280
17.7	<i>N</i> -(4'-Chlorophenyl)-4-jodsydnon (33)	287
17.8	4-Jod- <i>N</i> -(4'-jodphenyl)sydnon (34).....	291
17.9	4-Jod- <i>N</i> -(2'-methoxyphenyl)sydnon (35)	296
17.10	<i>trans</i> -Brom-[<i>N</i> -(phenyl)sydnon-4-yl]-bis-triphenylphosphinpalladium(II) (56.b).....	303
17.11	<i>N</i> -(4'-Bromophenyl)glycin-ethylester (67)	315
17.12	Molsidomin (73)	320
17.13	<i>N</i> -Phenylsydnon-4-carbonsäure (86)	323
17.14	<i>trans</i> -Chlor-[<i>N</i> -(phenyl)sydnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II) (99).....	327
17.15	2,5-Di[(1,1'-biphenyl)-4-yl]-3,4-dinitrothiophen (119)	339
17.16	9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren (135).....	347
18	Zusammenfassung.....	354
19	Danksagung.....	361
20	Literaturverzeichnis.....	363

Abkürzungs- und Akronymverzeichnis

abs.	absolut (trocken und sauerstofffrei)
Ad	Adamantyl
<i>a</i> NHC	abnormales <i>N</i> -heterozyklisches Carben
AO	Atomorbital
ber.	berechnet
br.	breit
bspw.	beispielsweise
CCMB	kreuzkonjugiertes <i>N</i> -heterozyklisches mesomeres Betain (cross conjugated <i>N</i> -heterocyclic mesoric betaine)
CMB	konjugiertes <i>N</i> -heterozyklisches mesomeres Betain (conjugated <i>N</i> -heterocyclic mesoric betaine)
d	Dublett (im NMR)
d	Tage (<i>dies</i>)
DBA	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
dd	doppeltes Dublett
DEPT	Distortionless enhancement by polarisation transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dig	digonal (sp^2 -hybridisiert)
DiPP	<i>o,o</i> -Diisopropylphenyl
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylpyridin-4-amin
DMSO	Dimthylsulfoxid
dt	doppeltes Triplet
EE	Essigester
ESI-MS	Elektronen-Sprühionisationsmassenspektrometrie
<i>et al.</i>	und andere (<i>et alii</i>)
etc.	und so weiter (<i>et cetera</i>)
exo	außen stehend
gef.	gefunden
h	Stunde (<i>hora</i>)
Hex	Hexan

HOMA	Modell des harmonischen Oszillators der Aromatizität (harmonic oscillator model of aromaticity)
HOMHED	harmonische Oszillatormessung für heterozyklische Elektronendelokalisation (harmonic oscillator measure for heterocycle electron delocalization)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
I_A	Aromatizitätsindex nach BIRD
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
i. V.	in Vorbereitung
LHMDS	Lithium Hexamethyldisilazan (Lithium Bis(trimethylsilyl)amid)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
M	molar (im Zusammenhang mit Konzentrationen)
m	Multiplett (im NMR)
<i>m</i>	meta
Min.	Minute
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
N	normal (im Zusammenhang mit Konzentrationen von Säuren / Basen)
<i>N</i>	verknüpft über ein Stickstoffatom
NBO	natürliches Bindungsorbital (natural bond orbital)
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
NPA	natürliche Populationsanalyse (natural population analysis)
NHC	<i>N</i> -heterozyklisches Carben
NICS	Kernunabhängige chemische Verschiebung (nuclear independent chemical shift)
<i>n</i> NHC	normales <i>N</i> -heterozyklisches Carben
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
<i>O</i>	verknüpft über ein Sauerstoffatom
<i>o</i>	<i>ortho</i>
oop	out of plane (IR)
p	Pentett (im NMR)

<i>p</i>	<i>para</i>
PCCMB	pseudokreuzkonjugiertes <i>N</i> -heterozyklisches mesomeres Betain (pseudo cross conjugated N-heterocyclic mesoric betaine)
PE	Petrolether
ppm	Teile pro Million (parts per million)
Py	Pyridin
q	Quartett (im NMR)
<i>R</i>	Distanz (Bindungslänge)
$\langle R \rangle$	Mittelwert (hier der Distanz)
<i>r</i>	Radius
<i>r</i> NHC	entferntes <i>N</i> -heterozyklisches Carben (remote N-heterocyclic Carbene)
s	Singulett (im NMR)
sep	Woche (<i>septimana</i>) bzw. Wochen (<i>septimanae</i>)
sept	Septett (im NMR)
sext	Sextett (im NMR)
t	Triplett (im NMR)
u. a.	und andere
u. U.	unter Umständen
VTIR	Infrarotspektroskopie mit variabler Temperatur (varying temperature infrared spectroscopy)
z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung
z. T.	zum Teil

1 Einleitung

1.1 Sydnone

In der organischen Chemie sind patriotische Namen für neue Verbindungen im Gegensatz zur anorganischen Chemie sehr selten. Zwei sehr prominente Ausnahmen sind die Sydnone und Münchnone. 1935 entdeckten EARL und MACKNEY an der Universität Sydney eine neue Verbindung, die, durch eine Ringschlussreaktion (5, exo, trig) aus *N*-Nitroso-*N*-phenylglycin unter Zuhilfenahme von Essigsäureanhydrid, leicht darstellbar war^[1]. Zunächst postulierten sie die Struktur **I**, die über ein sehr energiereiches bizyklisches System aufgebaut ist. Erst 1949 gelang es BAKER, OLLIS und POOL dann, die tatsächliche Struktur (**1**) aufzuklären^[2].

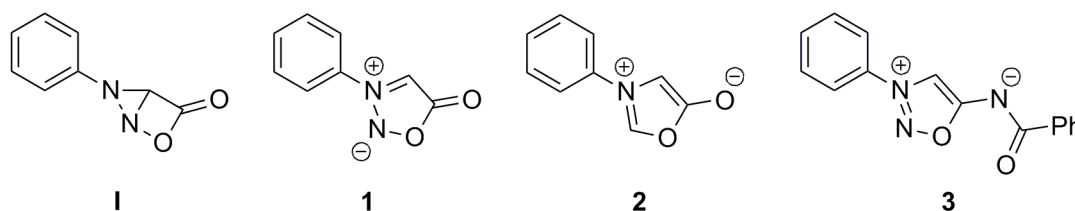


Abbildung 1: Der erste Strukturvorschlag (**I**) und die tatsächliche Struktur (**1**).

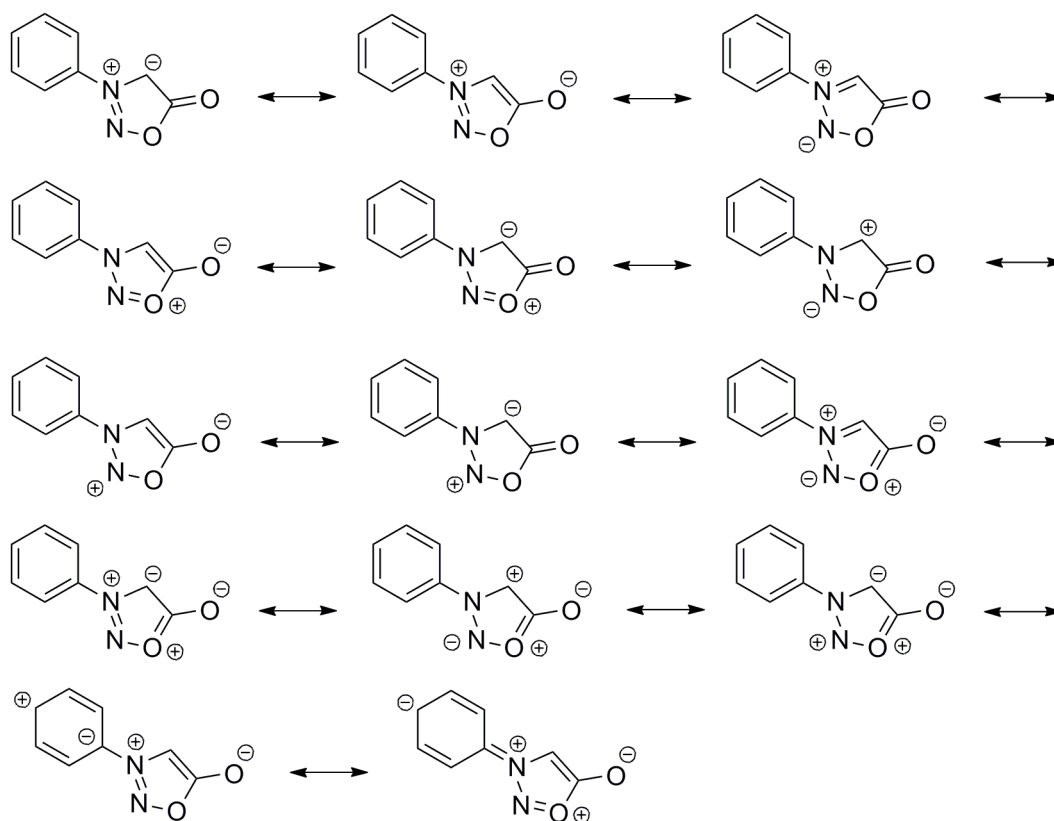
Unlängst erschien ein Artikel von WENTRUP *et al.*, die darüber berichteten, das Valenzisomer **I** mittels Matrixphotolyse und anschließender Detektion durch Matrix-IR nachgewiesen zu haben^[3].

Einige Jahre nach EARL und MACKNEY veröffentlichten HUISGEN *et al.* einen Artikel über eine weitere mesoionische Verbindung, die sie in Anlehnung an das Sydnon Münchnon (**2**) nannten^[4].

Durch die Substitution des exozyklischen Sauerstoffatoms des Sydnons (**1**) durch ein Stickstoffatom entstehen Sydnonimine (**3**), wie sie u. a. durch DAENIKER und DRUEY 1962 beschrieben wurden^[5].

Das Problem, welches bei der Verwendung der Resonanzstrukturen von **1** bzw. **2** und **3** auftritt, kann am Besten anhand von Schema 1 verdeutlicht werden. Durch die Oktettregel begründet, können weder Kohlenstoff- noch Stickstoff- und Sauerstoffatome mehr als acht Bindungselektronen besitzen, was zu einer Ladungsseparation im Sydnon führt. Sydnone lassen sich, wie Schema 1 veranschaulicht, nur über di- und tetrapolare Resonanzstrukturen

beschreiben. Dies war wohl der Grund dafür, dass EARL und MACKNEY die Struktur **I** vorschlugen.



Schema 1: Mögliche di- und tetrapolare Resonanzstrukturen, die sich aus der Darstellung des Sydnon über LEWIS-Valenzstrichformeln ergeben.

1.1.1 Beschreibung von Sydnonen - Mesoionen

Sydnone lassen sich der Klasse der konjugierten heterozyklischen mesomeren Betaine (CMB) zuordnen, was am Besten durch die zweite Resonanzstruktur in Schema 1 widergegeben wird. Dieser Vorschlag zur Beschreibung geht auf KATRITZKY zurück, der die babylonische Sprachverwirrung seiner Zeit kritisierte^[6,7]. In Publikationen aus dieser Zeit finden sich neben sehr unterschiedlichen Bezeichnungen auch sehr unterschiedliche Darstellungsformen von Sydnonen oder allgemeiner Mesoionen. Einen guten Eindruck hiervon vermittelt die Literaturstelle^[8]. Die Bezeichnung „mesoionisch“ hat sich, ungeachtet KATRITZKYS Kritik, dennoch bis heute gehalten und soll auch hier verwendet werden, da sie als Kunstwort mesomer und ionisch sehr gut miteinander kombiniert und das Wesen der Sydnone erstaunlich gut beschreibt.

OLLIS und RAMSDEN gaben 1976 eine gute Definition für den Begriff „meso-ionisch“^[9]:

“A compound may be appropriately called meso-ionic if it is a five-membered heterocycle which cannot be represented satisfactorily by any one covalent or polar structure and possesses a sextet of electrons in association with the five atoms comprising the ring.”

Bis heute sind etwa 70 Verbindungen beschrieben, auf die die Bezeichnung „mesoionische Verbindung“ angewendet werden kann^[10]; etwa 1900 Artikel, die mesoionische Verbindungen zum Thema haben, wurden bis 2016 publiziertⁱ.

Sydnone lassen sich in [2+3]-dipolaren Cycloadditionsreaktionen mit Arinen als verkappte Azomethine sehr gut zu den unterschiedlichsten Indazolen umsetzen, wie LAROCK *et al.* zeigen konnten^[11,12]. BALME *et al.* setzten Sydnone mit Alkinen zu Pyrazolen um^[13].

Verkürzende Schreibweisen sind u. a. in Abbildung 2 aufgeführt. Die Verwendung von **II** geht auf BAKER *et al.* zurück^[14]. Ebenfalls von BAKER *et al.* stammt der Vorschlag **III**^[15], Bieber schlug, ebenfalls in *Chem. Ind. (London)*, 1955 die Variante **IV** vor^[16], die Variante **V** formulierte EARL 1946^[17].

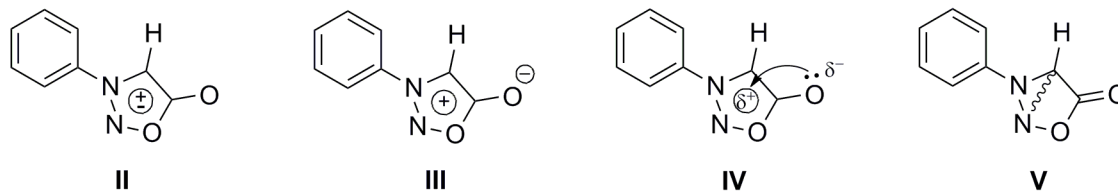
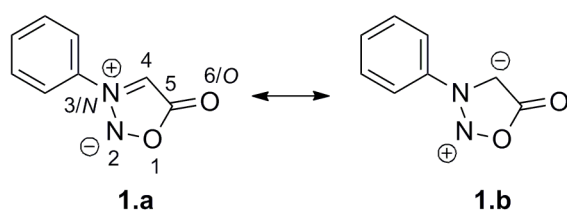


Abbildung 2: Methoden der Darstellung von Sydnonen.

Diese Vielzahl der Schreibweisen zeigt gut wie schwer es ist, mesoionische Verbindungen zu (be-) schreiben. Bis heute hat sich die Schreibweise als CMB und die nach **II** bewährt, zu beachten ist aber immer, dass beide Schreibweisen stark simplifizieren und über die Elektronendichteverteilung innerhalb des Moleküls nur sehr unzureichend Auskunft geben. Zur Beschreibung von Mesoionen ist, wie es der Name vermuten lässt, die Verwendung des Mesomeriekonzeptes nach INGOLD von großer Relevanz. Der Begriff „Mesomerie“ wurde 1933 durch Ingold eingeführt und sollte die Verschiebung von Elektronen innerhalb eines Moleküls aufzeigen, da alleine der induktive Effekt zur Beschreibung von Elektronenverschiebungen innerhalb eines Moleküls nicht ausreichte, um bspw. Dipolmomente besser deuten zu können^[18]. In einem weiteren Artikel beschrieb Ingold den

ⁱ SciFinder®-Recherche am 26.02.2016.

Unterschied zwischen Mesomerie und Tautomerie, die bisher für das Verständnis von Elektronenverschiebungen verwendet wurde^[19]. Hierbei zeigt sich erneut eine große Unschärfe im Hinblick auf Definitionen von Begriffen. Durch das von ihm erdachte Konzept der Mesomerie ließ sich ferner erstmals die Stabilität von Verbindungen besser erklären^[20]. Im Falle von Sydnonen mag die formal große Delokalisation von π -Elektronen zur Stabilisierung des Moleküls beitragen, wie es das Mesomeriekonzept vorsieht. Hierfür ist es aber wichtig alle Resonanzstrukturen nach der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens (gedanklich) übereinander zu legen. Das Problem bei dieser Betrachtung ist allerdings, dass die Anzahl der Resonanzstrukturen sehr groß ist, was zwingenderweise zu Vereinfachungen führen muss. Es sollen, wie nachfolgend noch dargelegt wird, die Strukturen **1.a** und **1.b** zur Beschreibung der Sydnone verwendet werden, wobei im Hinblick auf die bessere Lesbarkeit, insbesondere bei in Position 4 substituierten Sydnonen, der Schreibweise **1.a** der Vorzug gegeben wird.



Schema 2: Zur Beschreibung der Sydnone sollen die Strukturen **1.a** und **1.b** verwendet werden.

Der pK_s -Wert des CH -4-Protons des *N*-Phenylsydnons wurde 1970 durch GRECO und O'REILLY bestimmt^[21]; sie ermittelten einen Wert von $18 \leq pK_s \leq 20$ bezogen auf die MSAD-Skalaⁱⁱ. Diese vergleichsweise große Acidität erlaubt die Deprotonierung der Sydnone und damit einhergehend die Synthese von Sydnocarbenen bzw. Sydnonanionen^[23].

1.2 Carbene

Seit DUMAS 1835 erstmals über divalenten Kohlenstoff mit einem Elektronensextett berichtete^[24], hat sich im Hinblick auf die Forschung an und mit Carbenen, speziell mit *N*-heterozyklischen Carbenen (NHC), einiges getan, angefangen mit den wegweisenden Arbeiten von WANZLICK^[25], ÖFELE^[26] und BRESLOW^[27,28]. 1991 beschrieben ARDUENGO *et*

ⁱⁱ Die MSAD-Skala nach MCEWEN, STREITWIESER, APPELQUIST und DESSY, eignet sich zur Beschreibung schwach C-H-acider Verbindungen wie Acetylen ($pK_s \approx 24$) oder Cyclopentadien ($pK_s \approx 18$)^[22].

al. dann die Synthese eines stabilen NHC (**2**), welches sogar als kristalliner Feststoff lagerfähig ist^[29]. Mit dieser Entdeckung begann die Publikationsdichte zum Thema (stabile) NHC stark anzusteigen, ging es zuvor doch eher um Derivate des Methylen carbens von dem 1995 ebenfalls ein stabiler Vertreter untersucht werden konnte^[30], folgten nach 1991 zu NHC etwa 10.300 Artikel, von denen alleine etwa 6.800 Artikel neue Forschungsergebnisse referierten; etwa 590 Übersichtsartikel, sowie diverse Bücher haben die Bedeutung von NHC aus diversen Blickwinkeln beleuchtet und neue Denkanstöße gegeben.

Carbene können grundsätzlich in zwei Klassen unterteilt werden. Zum einen in die Triplettcarbene wie das Methylencarben (**C**) und (**D**), zum anderen in die Singulettcarbene wie (**A**) und (**B**).

Bei Triplettcarbenen wie **C** handelt es sich um gewinkelte Carbene, die über je ein einfach besetztes p_z - und ein besetztes sp^2 -Atomorbital (AO) verfügen. Bei gestreckten Triplettcarbenen wie **D** sind Substituenten mit stark positivem induktivem Effekt an das Carbenkohlenstoffatom gebunden^[31]. Singulettcarbene wie **A** sind gewinkelt. Hier hängt die Größe des Bindungswinkels stark von der Elektronendichte des Carbenkohlenstoffatoms ab, wie TUONONEN *et al.* zeigen konnten^[32,33]. Zudem wird die Geometrie des sp^2 -AO ebenfalls stark vom Bindungswinkel und damit auch von der elektronischen Umgebung des Carbenkohlenstoffatoms beeinflusst.

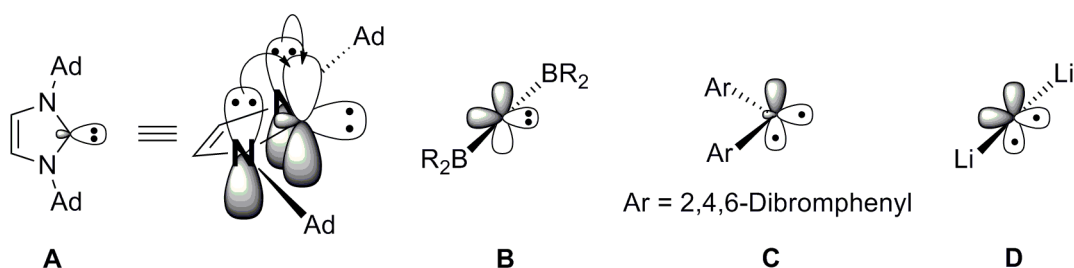


Abbildung 3: Unterschiedliche Carbentypen.

Die heute bekannten NHC lassen sich aufgrund ihrer ungeheuren Vielzahl am Besten anhand ihres Ringsystems bzw. ihrer Ringgröße einordnen^[34,35]. Die kleinsten Repräsentanten sind „offenkettige NHC“, deren stabiler Vertreter erstmals von ALDER *et al.* beschrieben wurde^[36].

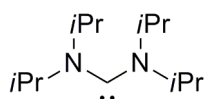
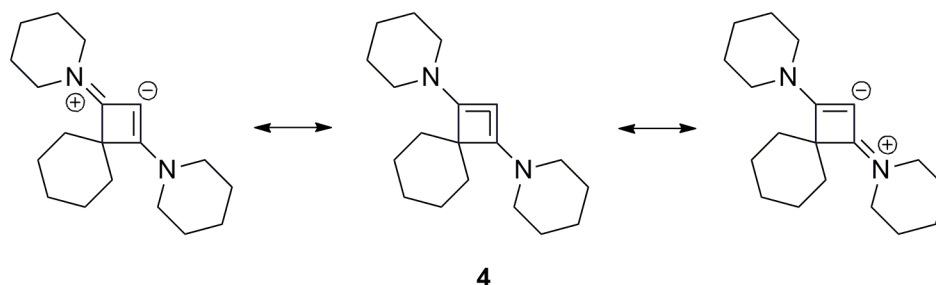


Abbildung 4: „Offenkettiges NHC“, 1996 erstmals von ALDER *et al.* beschrieben^[36].

Drei- und viergliedrige NHC sind bis heute noch nicht übermäßig stark untersucht und bilden meist noch eine Kuriosität^[37–39] oder geben Anlass zu Diskussionen^[32,33] wie das cyclische Allen (**4**) nach BERTRAND *et al.*^[40]:



Schema 3: Ein stark gebogenes zyklisches Allen nach BERTRAND *et al.*^[40].

Den weitaus größten Teil der NHC machen die fünfgliedrigen Ringsysteme aus, die sich bereits in der metallorganischen Katalyse^[41–43], als Organokatalysatoren^[43,44], in der Komplexchemie^[45], als Bestandteil von z. T. sehr potenten Pharmaka^[46,47] und als Gegenstand diverser computerchemischer Berechnungen^[41,47,48] bewährt haben.

Sechs-^[49–51], Sieben-^[52] und Achtring-NHC^[53] sind ähnlich selten, wie Drei-^[54] und Vierring-NHC^[38–40,55].

Die Carbene der Sydnone gehören nach dieser recht groben Einteilung in die Gruppe der fünfgliedrigen NHC. In dieser Gruppe wird die Unterscheidung zwischen normalen NHC (*n*NHC), abnormalen NHC (*a*NHC) und entfernten NHC (*r*NHC) zunehmend gebräuchlicher, liefert sie doch einen guten Überblick über die Reaktivitäten und Eigenschaften von z. T. sehr unterschiedlichen NHC.

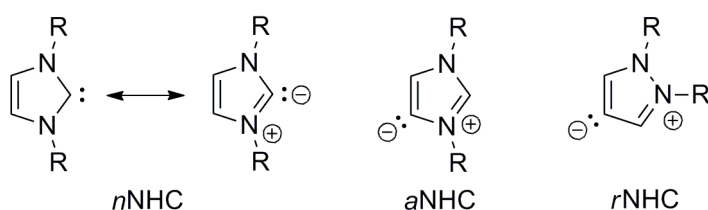
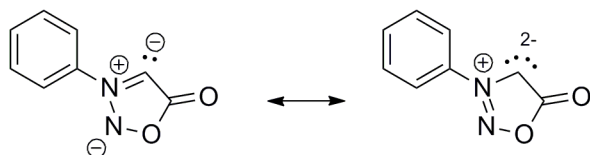


Abbildung 5: Übersicht über die drei Klassen von Fünfring-NHC.

Deprotonierte Sydnone lassen sich als anionische NHC beschreiben. Sie können nur durch separierte Ladungen innerhalb des Ringsystems beschrieben werden, wobei sich das Carbenkohlenstoffatom in direkter Nachbarschaft zu einem Stickstoffatom befindet. Eine Schreibweise ohne Ladung ist nicht möglich.



Schema 4: Das *N*-Phenylsydnoncarben kann als ein anionisches Carben aufgefasst werden, welches in einer extremen Beschreibung sogar mit zwei negativen Ladungen am Kohlenstoffatom C(4) beschreibbar ist.

Wie Schema 4 verdeutlicht, kann das Sydnoncarben, bedingt durch die Delokalisation der negativen Ladung, mit einem zweifach negativ geladenen Kohlenstoffatom dargestellt werden. Auf die Auswirkungen dieser hohen Ladungsdichte wird in den nachfolgenden Kapiteln 4, 8, 10, 14 und 15 noch gesondert eingegangen.

1.3 Mesomere Betaine

Wie oben bereits erwähnt, können Sydnone auch als heterozyklische konjugierte mesomere Betaine (CMB) aufgefasst werden^[6,7]. Aufbauend auf KATRITZKYS Kritik aus dem Jahr 1955 erdachten RAMSDEN, STANFORTH und OLLIS ein Konzept zur Klassifizierung und Einordnung mesomerer Betaine, das sie 1985 veröffentlichten^[56]. Nach diesem System lassen sich grundsätzlich vier Klassen unterscheiden.

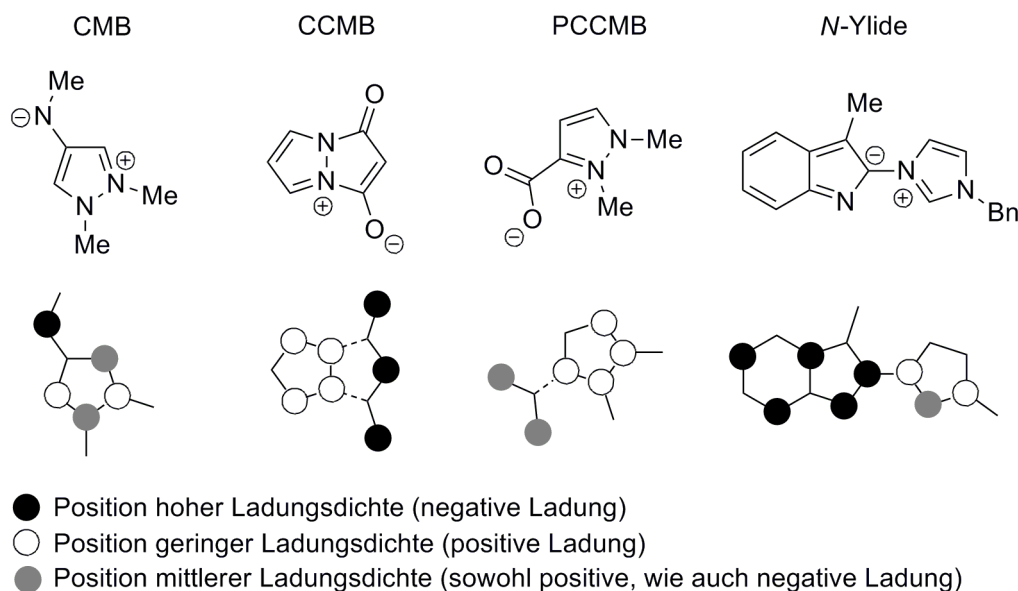


Abbildung 6: Beispiele für heterozyklische mesomere Betaine und *N*-Ylide.

Bei konjugierten mesomeren Betainen liegt eine Ladungsseparation in den Resonanzstrukturen vor, bei der jedoch die Ladungen in diesen Resonanzstrukturen über den

Ring und die exozyklische Gruppe mesomer verteilt werden können. Die negative Ladung ist nicht exklusiv auf die exozyklische Gruppe beschränkt, sie kann auch in den Ring hinein verschoben werden. Im Falle der CCMB besteht eine strikte Ladungsseparation in den Resonanzstrukturen; die negative Ladung ist auf einen Molekülteil, die positive auf einen anderen beschränkt. Verbunden werden beide Fragmente durch eine sog. „union bond“, die Verknüpfungspunkte sind Knotenebenen im HOMO. Bei PCCMB liegt ebenfalls eine „union bond“ vor, die jedoch einen rein kationischen Molekülteil von einem Teil abtrennt, der einerseits anionisch, andererseits aber auch kationisch aufgebaut sein kann. Während Ramsden, Stanforth und Ollis in ihrem Artikel sehr genau auf CMB, CCMB und auch *N*-Ylide eingehen^[56], konnten POTTS *et al.* den PCCMB noch einige Erkenntnisse hinzufügen^[57]. Die Chemie dieser vier Verbindungsklassen unterscheidet sich sehr stark, so kann, im Gegensatz zu festen PCCMB, aus festen CMB und CCMB CO₂ nicht ohne die vollständige Zersetzung der Verbindung extrudiert werden. Für PCCMB ist dies sehr gut dokumentiert^[58,59]. In Lösung kann aus PCCMB CO₂ ggf. schon bei moderaten Temperaturen extrudiert werden^[23,58,60].

Die Extrusion von CO₂ setzt das jeweilige Carben frei, weshalb diese Methode sehr gut geeignet ist, Carbene aus einem Feststoff in einem Feststoff (z. B. für thermische IR-Spektroskopie in einem KBr-Pressling) darzustellen und zu beobachten.

Andere Heterocumulene wie CS₂ sind ebenfalls bekannt, jedoch oft nicht gut einsetzbar^[61,62]. In gewisser Weise kann auch PPh₃ als Abgangsgruppe genutzt werden, wie u. a. LOWACK und WEISS zeigten^[61,63]. Einen guten Überblick über das Thema geben die Übersichtsartikel von DELAUDE *et al.*^[64] und SCHMIDT *et al.*^[65].

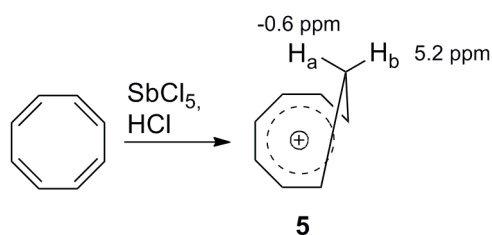
1.4 Aromatizität

Das 1825 erstmals durch FARADAY^[66] entdeckte und 1865 durch KEKULÉ strukturchemisch korrekt beschriebene Benzol^[67] kann als „Uraromat“ betrachtet werden. Alle Eigenschaften, die „Aromatizität“ im eigentlichen Sinne beschreiben, treffen nahezu vollständig auf Benzol zu. Dies liegt einerseits daran, dass das Konzept der Aromatizität auf Benzol „kalibriert“ ist, andererseits zeigt aber kein heute bekannter Aromat eine ähnlich perfekte Delokalisation von π -Elektronen. Neben dieser Delokalisation von π -Elektronen gehört zur klassischen Definition von Aromatizität in erster Linie auch die zyklide Gestalt, sowie die Konjugation von

π -Bindungen und eine große Planarität des Ringes. Ferner ist die Erfüllung der Hückel-Regel von elementarer Bedeutung: Aromaten verfügen über $(4n+2)$ - π -Elektronen mit $n \in \mathbb{N}$. Stehen $(4n)$ - π -Elektronen in einem zyklischen System in Konjugation miteinander, so liegt ein antiaromatisches Molekül vor.

Da bereits früh Gewissheit darüber herrschte, dass es neben den reinen Kohlenwasserstoffaromaten wie Benzol und Naphthalin noch andere Systeme gibt, die über delokalisierte π -Elektronen verfügen (Pyridin wurde 1851 durch ANDERSON aus Knochenöl erhalten^[68]), musste der Aromatizitätsbegriff auf Heterozyklen erweitert werden. Die aromatische Struktur von Pyridin wurde 1871 durch Dewar^[69] und 1890 durch Ladenburg^[70] beschrieben.

Die Entdeckung, dass das Homotropyliumkation (**5**) einerseits sehr stabil ist^[71–73] und andererseits im NMR-Spektrum eine signifikante Hochfeldverschiebung des Protons H_a hervorruft^[73] und dass die Einführung einer gesättigten Methyleinheit keine Unterbrechung der Delokalisation von π -Elektronen bewirkt^[74,75], führte zur Einführung des Begriffes der Homoaromatizität^[75,76].



Schema 5: Synthese des Homotropyliumkations nach PETTIT *et al.*^[71]; NMR-Verschiebungen nach GLEITER und HABERHAUER^[77].

Im Laufe der Zeit sind viele hundert Artikel und Übersichtsartikel zu diesem Thema erschienen, die meisten hiervon beschäftigen sich mit **5**^[77,78].

Gegenwärtig sind nur einige Röntgenstrukturen von homoaromatischen Systemen veröffentlicht, LAUBE gelang die Röntgenstrukturanalysen, von **6**^[79].

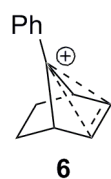


Abbildung 7: Die Röntgenstrukturanalyse eines homoaromatischen Systems^[79].

Bis heute haben sich im Wesentlichen acht „Arten der Aromatizität“ durchgesetzt. Neben der „normalen“ Aromatizität (Benzol) sind dies die Heteroaromatizität (**7**), Homoaromatizität (**5**), Antiaromatizität (**8**), dreidimensionale Aromatizität (**9**), Sigmaaromatizität (**10**), „in plane“- (**11**) und sphärische Aromatizität (**12**)^[78].

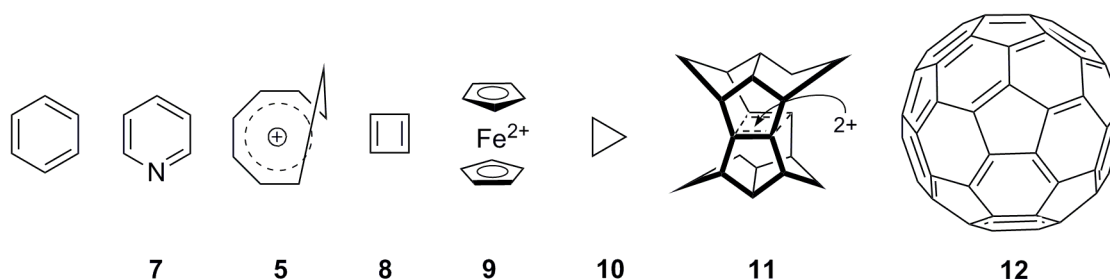


Abbildung 8: Unterschiedliche Arten von Aromatizität^[78].

Neuere Forschungen auf diesem Gebiet zeigen, dass unter bestimmten Bedingungen ein Durchschreiten dieser festen Grenzen möglich ist. So konnten CHINN und HALL 1983 zunächst durch Rechnungen zeigen, dass ein antiaromatisches System, wie **8** durch die Komplexbildung mit Biseisennonacarbonyl^[80] einen aromatischen Charakter annimmt^[81]. Für den Cyclobutadien-analogen Komplex Al_4Li_4 konnten DATTA und PATI dies ebenfalls zeigen^[82]. Ferner gelangen VOLLHARDT *et al.* die Synthese eines Phenylens mit einem migrationsfähigen CoCp-Fragment^[83]; zur Koordination und Migration muss hierbei der anitaromatische Charakter der Cyclobutadienfragmente in einen aromatischen Charakter verkehrt worden sein^[84]. Durch eine Veränderung („Feinabstimmung“) des Systems kann folglich dessen Charakter (antiaromatisch – aromatisch) in sein Gegenteil überführt werden.

Neben diesen Systemen gibt es noch ein weiteres, das von dieser klassischen Einteilung stark abweicht. 2003 beschrieben HERGES *et al.* die erste Synthese eines Möbius-Aromaten – eines aromatischen $4n - \pi$ -Elektronensystems^[85]. Dass dieses Molekül aromatisch sein sollte, hatte HEILBRONNER bereits 1964 aus theoretischen Überlegungen abgeleitet^[86].

Wie GRUNENBERG kritisch anmerkt, sollte allerdings eine allzu starke Aufweitung des Begriffes „Aromatizität“ nicht vorgenommen werden, da anderenfalls ein solch immanent schwammiger Begriff jede definitorische Trennschärfe verliert^[87].

Die Entdeckung von JEFFREY *et al.*^[88], dass Benzol bei 15 K nicht planar ist, sondern eine messbare Verzerrung aus der Raumebene aufweist und dennoch über einen diamagnetischen Ringstrom verfügt (ähnlich wie später entdeckte Cyclophane)^[89,90,91], bedeutet eine

Aufweichung des Kriteriums der Planarität. Das sterisch sehr gehinderte Hexakis(trimethylsilyl)benzol weist in Abhängigkeit von der Temperatur sogar eine Sessel- bzw. Wannenkonformation auf^[92].

Zur Detektion von Aromatizität kommen neben kalorimetrischen und kernmagnetischen Resonanzmessungen auch einige Rechenmethoden zum Einsatz, die nachfolgend kurz erläutert werden sollen.

1.4.1 Der Aromatizitätsindex (I_A) nach BIRD

Der Aromatizitätsindex I_A basiert auf der Bindungslänge als geometrischem Faktor zur Beschreibung von aromatischen Systemen. Der Grundgedanke ist hierbei, dass durch die Delokalisation von π -Elektronen die Alternanz aus Einfach- und Doppelbindungen eines reinen KEKULÉ-Systems aufgehoben wird, und die Bindungslängen sich angleichen.

BIRD nutzte diesen Gedanken dazu, über eine statistische Herangehensweise das Vorhandensein eines aromatischen Charakters einer Verbindung zu bestimmen^[93]. Der Ansatz hierzu basiert auf der Zusammenführung der SCHOMAKER-STEVENSON-Gleichung^[94] und der von GORDY entdeckten Beziehung zwischen der Elektronegativität und der Bindungsordnung^[95]. Die Gleichung 1 vereint den kovalenten Radius R_i der i -ten Bindung mit der Elektronegativität der beteiligten Elemente.

$$N_i = \frac{a}{R_i^2} - b$$

Gleichung 1: Bindungsordnung N_i nach GORDY. a und b sind tabellierte Werte^[95,96].

Die Konstanten a und b sind für die jeweilige Bindung zwischen zwei Elementen X und Y charakteristisch. In der Arbeit von GORDY sind beispielsweise einige dieser Konstanten tabelliert^[95], in einer neueren Publikation von KOTELEVSKII und PREZHDO sind einige dieser Konstanten mit neueren Methoden verifiziert und überarbeitet worden^[96].

Unter Verwendung der Gleichung 1 kann die Variation des Koeffizienten der Bindungsordnung (V) berechnet werden.

$$V = \frac{100}{\langle N \rangle} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (N_i - \langle N \rangle)^2}{n}}$$

Gleichung 2: Berechnung der Variation des Koeffizienten der Bindungsordnung. $\langle N \rangle$ ist der Mittelwert der einzelnen Bindungsordnungen N_i , n beschreibt die Anzahl der Bindungen im betrachteten Ring (-system).

In einem System mit vollständig delokalisierten π -Elektronen gilt $V = 0$. Liegt ein KEKULÉ-artiges System mit alternierenden Einfach- und Mehrfachbindungen vor, so ist in einem heterozyklischen 6-Ring $V_K = 35$.

Der Aromatizitätsindex I_A wurde 1992 auf heteroaromatische^[97] und speziell auch auf N -oxidische^[98] Systeme erweitert. Der Index ist auch auf Phosphor- und Arsenverbindungen^[99], Bicyclen^[100], sowie auf sterische^[101], wie auch tautomere Effekte^[102] anwendbar. In seinem Artikel von 1992 zeigte BIRD den Zusammenhang zwischen I_A und der Delokalisationsenergie E . Dies spiegelt sich in dem Faktor F wider, der in diesem Artikel ebenfalls tabelliert ist^[97].

Der Aromatizitätsindex nach BIRD ergibt sich somit aus der folgenden Gleichung:

$$I_A = 100F \left(1 - \frac{V}{V_K} \right)$$

Gleichung 3: Aromatizitätsindex nach Bird.

1.4.2 NICS

Der NICS-Wert (*Nuclear Independent Chemical Shift*) wurde 1996 erstmals von SCHLEYER *et al.* als ein Maß für den aromatischen Charakter einer Verbindung vorgeschlagen^[103]. Für den NICS-Wert wird ein Proton simuliert, welches in einer bestimmten Entfernung über der Ringebene eines zyklischen Systems fixiert ist. Liegt ein diamagnetischer Ringstrom, wie er bei aromatischen Systemen auftritt, vor, wird der NICS-Wert in den negativen Bereich verschoben. Diese Methode stellt somit die einfache Bestimmung eines Kriteriums für Aromatizität dar, welches auf chemischem Wege, beispielsweise durch Ansa-Verbindungen, nur schwer oder gar nicht realisierbar ist.

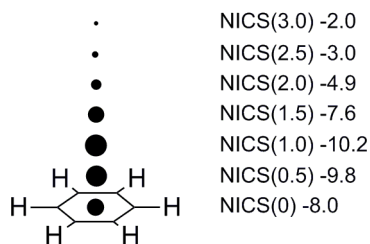


Abbildung 9: Visualisierung der NICS-Werte in und über einem Benzolring. Berechnet mit GIAO-B3LYP/6-311+G*/B3LYP/6-311+G*. Werte und Abbildung nach SCHLEYER *et al.*^[104].

Abbildung 9 verdeutlicht gut, dass die Bestimmung des NICS-Wertes 1 Å über der Ringebene (NICS(1)) normalerweise am geeignetsten ist, um den diamagnetischen Ringstrom zu detektieren. Als Problem stellt sich die Basissatzabhängigkeit der NICS-Werte dar.

1.4.3 HOMA

Die Idee anhand von geometrischen Parametern Aussagen über die Aromatizität einer Verbindung treffen zu können, beeinflusste nicht nur BIRD, sondern auch JULG und FRANÇOISE^[105].

$$A = 1 - \frac{225}{n} \sum_{(rs)} \left(1 - \frac{R_{rs}}{\langle R \rangle} \right)^2$$

Gleichung 4: Der 1967 von JULG und FRANÇOISE vorgestellte Aromatizitätsindex A.

In Gleichung 4 beschreibt n die Anzahl der Bindungen, 225 fungiert als Normierungsfaktor, r und s sind fortlaufende Indices, R beschreibt die spezielle Bindungslänge (beispielsweise aus Röntgenstrukturdaten) und $\langle R \rangle$ beschreibt die mittlere Länge über alle Bindungen innerhalb des Ringes^[105,106].

Die Gleichung beschreibt im Grunde das Vorhandensein von alternierenden oder gleichlangen Bindungen innerhalb eines zyklischen Systems. Wie OSTRORWSKI und DOBROWOLSKI schreiben, resultiert hieraus ein interessanter Effekt: Cyclohexan mit sehr gleichverteilten C–C-Bindungslängen wird durch Gleichung 4 als aromatisch beschrieben^[106]. Eine Unterscheidung zwischen unterschiedlichen Ringsystemen ist folglich auch nicht möglich, ebenso wenig die Beschreibung unterschiedlicher Arten von Aromatizität (Hetero-, zyklische, planare Aromatizität, etc.). KRYGOWSKI und KRUSZEWSKI vermeiden dieses Problem mit ihrem HOMA-Index (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity)^[90].

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_i - R_{opt})^2 = 1 - \frac{\alpha R_{opt}^2}{n} \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{R_i}{R_{opt}}\right)^2$$

Gleichung 5: HOMA-Index nach KRYGOWSKI und KRUSZEWSKI^[90].

α ist ein Normalisierungsfaktor ($\alpha = 257.7$), der sicherstellt, dass für aromatische Systeme $\text{HOMA} = 1$ und für Systeme mit alternierenden Bindungen $\text{HOMA} = 0$ gilt. n beschreibt die Anzahl der Bindungen im Ring, R_i steht für die Länge der i -ten Bindung und R_{opt} beschreibt die optimale Bindungslänge in einem Referenzmolekül (Benzol mit 1.388 Å) ^[90,91,106–108]. Trotz der Ähnlichkeit zu Gleichung 4 besteht ein wesentlicher Unterschied, der es erlaubt mit dem HOMA-Index sowohl treffsichere Aussagen über den Grad der Aromatizität zu machen, als auch die Möglichkeit ihn auf unterschiedliche Systeme und unterschiedliche Arten von Aromatizität anzuwenden. Die Variable R_{opt} beschreibt, im Gegensatz zu $\langle d \rangle$ nicht den Mittelwert aus allen Bindungslängen im betrachteten Molekül, sondern hier wird die Bindungslänge einer aromatischen Referenz eingefügt. KRYGOWSKI gibt beispielsweise für unterschiedliche Systeme, die auch Heteroatome enthalten, verschiedene Referenzbindungslängen an^[108]. Hier stellt sich allerdings, wie in Kapitel 12.2.2 noch angeführt wird, ein Problem dar. Wenn eine Verbindung über eine Bindungslänge verfügt, die wesentlich von der Referenzbindungslänge abweicht, kann dies zu einer Verfälschung bzw. Ungenauigkeit des HOMA-Wertes führen.

1.4.4 HOMHED

Der HOMHED-Index (Harmonic Oscillator Measure for Heterocycle Electron Delocalization) wurde 2012 durch FRIZZO und MARTINS eingeführt^[109]. Dieser Index basiert auf dem oHOMA-Index (ursprünglicher Index nach KRYGOWSKI^[90]), sowie auf dem rHOMA- (überarbeiteter Index nach KRYGOWSKI^[108]) und dem HOMED-Index nach RACZYŃSKA *et al.*^[110]. Im Falle des HOMHED-Index wird auf gemessene (Röntgen- und Neutronenbeugung) Bindungslängen von vielen Heterozyklen zurückgegriffen und nicht, wie im Falle des HOMED-Index, auf berechnete. Die Verwendung einer Referenzbindungslänge bedeutet auch hier gewisse Schwierigkeiten im Hinblick auf die Übertragung der Rechenergebnisse auf Sydnone, nichtsdestotrotz ist der HOMHED-Index, seiner absoluten Größenordnung halber, besser zur Beschreibung von Sydnonen geeignet, als der HOMA-Index^[111].

1.5 Ziel dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit soll zunächst die Struktur von Mesoionen wie Sydnonen untersucht und beschrieben werden. Das Wissen um die elektronischen und magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen ist für den Einsatz als Liganden in Kupplungsreaktionen notwendig. Für diese Untersuchungen werden verschiedene Mess- und Rechenmethoden sowie unterschiedliche Betrachtungsweisen herangezogen.

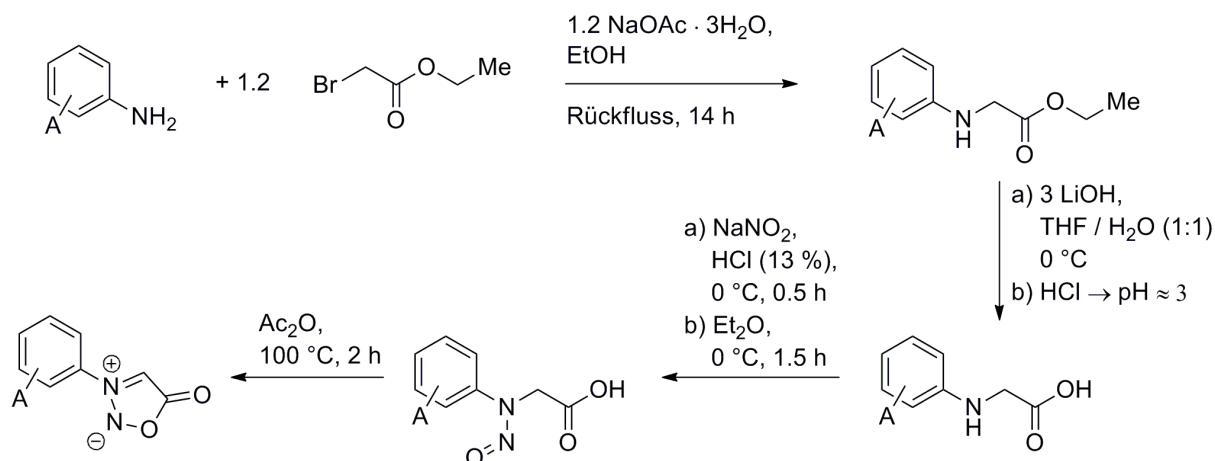
Hierauf aufbauend sollen die Eigenschaften deprotonierter Sydnone näher betrachtet werden, auch hier bedeutet das Wissen um die Eigenschaften dieser anionischen Carbene (vgl. Schema 4) einen zielgerichteten Einsatz als Liganden in Kupplungsreaktionen.

Um anionische Carbene der Sydnone darzustellen, soll neben der oft verwendeten Methode der Deprotonierung in Lösung auch die Decarboxylierung in einem Feststoff herangezogen werden.

Abschließend soll der Einsatz von Sydnon-Palladiumkomplexen in SUZUKI-MIYAURA-Kupplungsreaktion näher beleuchtet werden.

2 Synthese von Sydnonen

Die Synthese von Sydnonen orientiert sich im Wesentlichen an der 1935 durch EARL und MACKNEY^[1], und an der von LAROCK *et al.*^[12] veröffentlichten Syntheseroute. Es wurden jedoch einige Modifizierungen vorgenommen, durch welche die Ausbeuten gesteigert werden konnten.

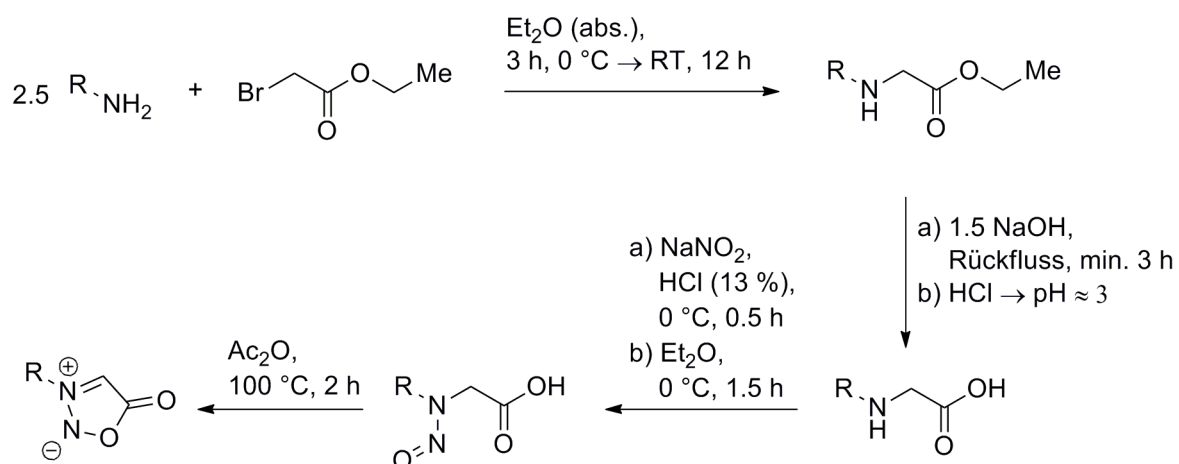


Schema 6: Allgemeine Syntheseroute für Sydnone.

Die Aufreinigung der Glycinester stellt hierbei einen wesentlichen Schritt in der Synthese dar. Wird darauf verzichtet, verringert sich durch die ständige Mitnahme der doppelt alkylierten Glycinester die Ausbeute bei der Verseifung und Nitrosierung. Eine Aufreinigung nach der Verseifung bzw. auch nach der Nitrosierung ist hingegen nicht zwingend erforderlich; lediglich das Sydnon wird aus Ethanol umkristallisiert und mit sehr kaltem (-100°C) Ethanol gewaschen. Die Rohprodukte wurden nicht abfiltriert, sondern mit geeigneten Lösemitteln wie Essigester (EE) oder Dichlormethan (DCM) einer Flüssigextraktion unterzogen. In allen Teilschritten ist die Trocknung der Zwischenprodukte am Hochvakuum ebenfalls wichtig, da andernfalls Lösemittelreste ein gutes Auskristallisieren verhindern. Die Nitrosierung verläuft am Besten, wenn 13%ige Salzsäure zum Aufschlännen des Glycins verwendet und bei 0°C eine möglichst konzentrierte Lösung des Natriumnitrits sehr vorsichtig zugetropft wird. Die Temperatur ist hierbei konstant bei 0°C zu halten. Nach 0.5 h bei 0°C wird Diethylether zugegeben und es werden weitere 1.5 h bei $0 - 3^\circ\text{C}$ gerührt; so wird das Reaktionsgleichgewicht stark auf die Produktseite verschoben.

Eine Variation dieser Syntheseroute wurde für die Umsetzung von sterisch stark gehinderten Sydnonen, wie dem *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon (**14**) und dem *N*-(2',6'-Diethylphenyl)sydnon (**15**) verwendet. Hierbei wurden die entsprechenden *N*-Nitroso-*N*-arylglycinderivate bei Raumtemperatur mit Trifluoressigsäure-anhydrid für zwei Stunden gerührt. Nach dem Abdestillieren der Trifluoressigsäure bzw. dem nicht umgesetzten Anhydrid wurden die Produkte aus Ethanol umkristallisiert.

Zur Darstellung der *N*-Alkylsydnone wurde die Syntheseroute nach KIER und DHAWAN^[112] leicht modifiziert verwendet.



Schema 7: Synthese *N*-alkylsubstituierter Sydnone.

Hier ist ein deutlicher Überschuss des Amins notwendig, da dieses die Funktion des Puffers aus Schema 6 übernimmt und als Ammoniumbromid leicht abfiltriert werden kann. Die Aufreinigung erfolgt hier destillativ.

Insgesamt wurden die folgenden Sydnone auf diese Weise dargestellt:

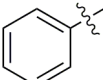
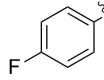
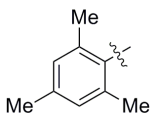
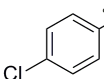
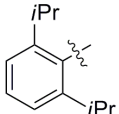
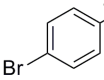
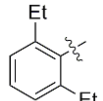
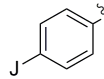
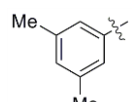
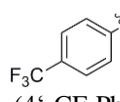
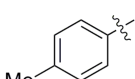
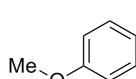
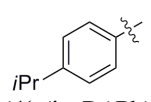
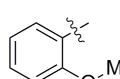
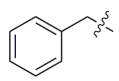
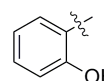
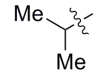
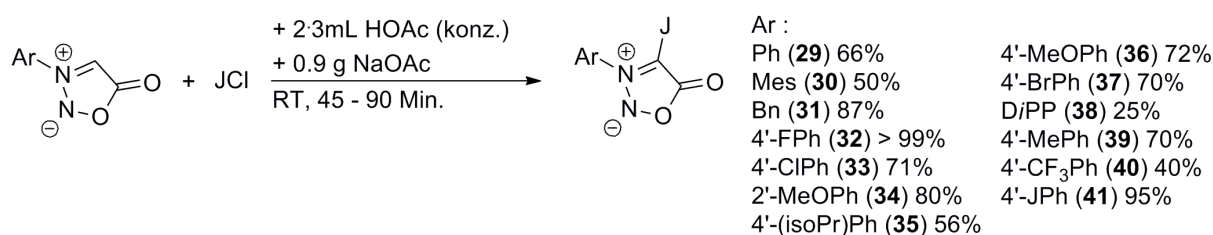
		I	II	III	IV			I	II	III	IV
Ar / R =						Ar / R =					
1	 (Ph)	-†	-†	75	84	21	 (4'-FPh)	69	-‡	-‡	38
13	 (Mes)	60	60	86	47	22	 (4'-ClPh)	83	99	-‡	27
14	 (DiPP)	57	>99	57	52	23	 (4'-BrPh)	78	>99	40	77
15	 (2',6'-DiEtPh)	96	79	50	58	24	 (4'-JPh)	40	-‡	-‡	49
16	 (3',5'-DiMePh)	-‡	76	29	78	25	 (4'-CF ₃ Ph)	32	95	99	19
17	 (4'-MePh)	45	99	67	20	26	 (4'-MeOPh)	54	-‡	-‡	56
18	 (4'-(isoPr)Ph)	96	95	60	31 [^]	27	 (2'-MeOPh)	90	-‡	-‡	26
19	 (Bn)	82	-‡	-‡	37 [°]	28	 (2'-HOPh)	- [#]	- [#]	- [#]	44 [#]
20	 (iPr)	93	-‡	-‡	27						

Tabelle 1: Dargestellte Sydnone. *: Die Verbindung wurde sofort weiter umgesetzt. †: Es wurde ausgehend von käuflich erhältlichem *N*-Phenylglycin begonnen; ‡: der Glycinester wurde sofort weiter umgesetzt; #: synthetisiert aus **27**^[113]; ^: Ausbeute über 2 Schritte; °: Ausbeute über 3 Schritte.

3 Vergleich des Einflusses verschiedener Substituenten auf 4-jodsubstituierte Sydnone

Der Vergleich verschiedener Sydnone untereinander soll den Einfluss von Substituenten etwas verdeutlichen und eine Vorstellung davon vermitteln, wie Sydnoncarbene gebildet und stabilisiert werden können.

Die Synthese der 4-Jodsydnone erfolgte dabei nach einer etwas optimierten Methode von DUMITRAȘCU *et al.*^[114] und KATO *et al.*^[115].



Schema 8: Jodierung von Sydnonen nach einer leicht veränderten Methode von DUMITRAȘCU *et al.*^[114]. Die Benennung erfolgt analog dem in Tabelle 1 beschriebenen Schema.

3.1 Röntgenstrukturanalysen verschiedener Sydnone

Die 4-Jodsydnone zeigen ein deutlich besseres Kristallisationsverhalten, als die analogen 4-H-Sydnone, weshalb hier zunächst ein Vergleich zwischen dem *N*-Phenyl- (**1**)^[116] und dem 4-Jod-*N*-phenylsydnon (**29**) auf der einen, und dem *N*-Mesityl-(**13**)^[23] mit dem 4-Jod-*N*-mesitylsydnon (**30**) auf der anderen Seite unternommen werden soll. Mit der nachfolgenden Betrachtung soll einerseits ein möglicher Einfluss der *N*-Substituenten auf den Heterozyklus untersucht werden, andererseits soll aber auch die Einordnung der Bindungslängen und -winkel in gut untersuchte Verbindungsklassen erfolgen. Auf diese Weise soll der Versuch unternommen werden, die Bindungsverhältnisse der Sydnone im Kristall (Feststoff) zu verstehen und einzuordnen.

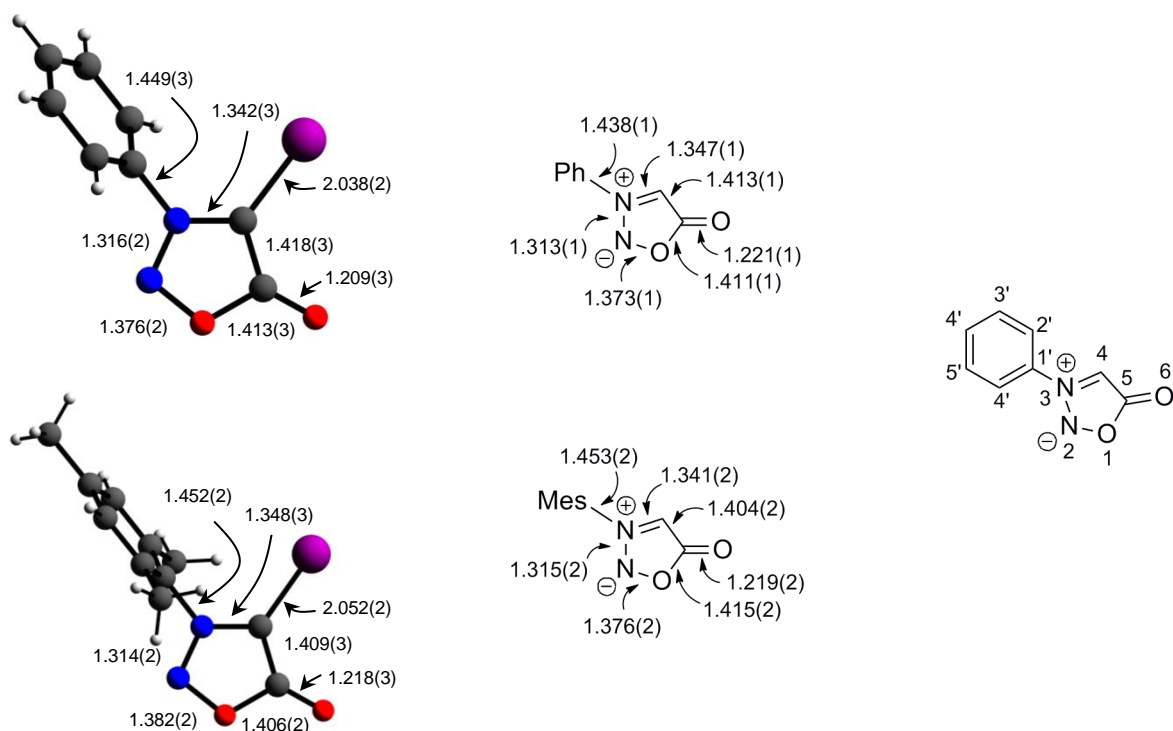
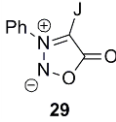
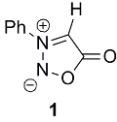
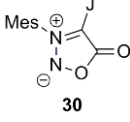
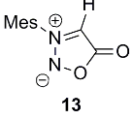


Abbildung 10: Vergleich der Bindungslängen und -winkel von 4-Jodsydnonen (links) und den entsprechenden protonierten Sydnonen (mittig). Auf der rechten Seite ist die nachfolgend angewandte Nummerierung angegeben.

Ein direkter Vergleich zwischen dem jodierten und dem protonierten Sydnon zeigt keine großen Unterschiede. Die größte Differenz liegt beim *N*-Phenylsydnon (**1**) bei lediglich 1.2 pm (C(5)=O(6)), beim *N*-Mesitylsydnon (**13**) beträgt die größte Differenz 0.9 pm (O(1)–C(5)).

Die Bindungswinkel betragen:

	 29	 1
Winkel		
α	111.6 (1)	110.9 (1)
β	104.0 (2)	104.4 (1)
γ	114.8 (2)	114.9 (2)
δ	106.6 (2)	105.9 (1)
ε	103.0 (2)	103.9 (1)
ϕ	135.6 (2)	135.4 (1)
	 30	 13
Winkel		
α	111.3 (1)	111.1 (1)
β	103.7 (2)	103.7 (1)
γ	115.0 (2)	115.2 (1)
δ	106.2 (2)	106.1 (1)
ε	103.8 (2)	103.5 (1)
ϕ	135.4 (2)	135.4 (1)

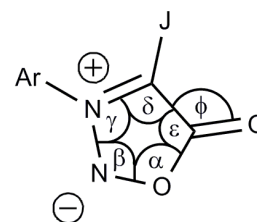


Tabelle 2: Bindungswinkel jodierter und protonierter Sydnone im Vergleich. Rechts: Die Zuordnung der einzelnen Winkel. Die Daten für **1** entstammen^[116].

Die größte Abweichung unter den Bindungswinkeln der Phenylsydnone beträgt 0.9° (ε). Bei den Mesitylsydnonen beträgt die größte Abweichung 0.3° (ε). Es scheint also der Jodsubstituent lediglich einen (geringen) Einfluss auf die Einheit C(4)–C(5)–O(6) zu haben. Unter Berücksichtigung dieser Feststellung sollen die kristallographisch ermittelten Bindungslängen und -winkel von 4-Jod-*N*-phenylsydnon (**29**), 4-Jod-*N*-mesitylsydnon (**30**), 4-Jod-*N*-benzylsydnon (**31**), 4-Jod-*N*-(4'-fluorphenyl)sydnon (**32**), 4-Jod-*N*-(4'-chlorphenyl)sydnon (**33**), 4-Jod-*N*-(4'-jodphenyl)sydnon (**34**) und von 4-Jod-*N*-(2'-anisyl)sydnon (**35**) miteinander verglichen werden.

	31	32 [†]	33
Winkel			
α	110.7 (2)	111.5 (2) / 111.0 (2)	111.5 (2)
β	104.1 (1)	103.9 (2) / 103.9 (2)	103.7 (2)
γ	115.0 (2)	114.7 (2) / 115.3 (2)	115.0 (2)
δ	106.0 (2)	106.0 (3) / 105.2 (3)	105.8 (2)
ε	104.2 (2)	103.7 (3) / 104.6 (3)	104.1 (2)
ϕ	134.7 (2)	136.3 (3) / 134.8 (3)	135.0 (2)
	34	35 [†]	
Winkel			
α	111.2 (3)	111.21 (17) / 111.27 (18)	
β	104.0 (3)	103.83 (19) / 103.5 (2)	
γ	114.8 (3)	114.9 (2) / 115.5 (2)	
δ	105.6 (3)	106.2 (2) / 105.6 (2)	
ε	104.3 (3)	103.9 (2) / 104.2 (2)	
ϕ	135.3 (3)	135.0 (2) / 134.5 (3)	

Tabelle 3: Bindungswinkel von vier jodierten Sydnonen. [†]: Zwei kristallographisch nicht äquivalente Moleküle in einem Kristall. Die Zuordnung der Bindungswinkel erfolgt analog dem Formelschema in Tabelle 2.

Der Vergleich der Bindungswinkel zeigt besonders beim Winkel γ , der am ehesten dem Einfluss von Substituenten unterworfen ist, keine signifikante Veränderung. Lediglich das 4-Jod-*N*-phenylsydnon (**29**) weist mit 114.8(2) ° einen um 0.2 ° kleineren Bindungswinkel auf, als die drei Sydnone (**30**, **33** und **31**). Die beiden Verbindungen (**32**) und (**33**) weichen hier, einzeln betrachtet, mit bis zu 0.5 ° ein wenig stärker ab. Die jeweiligen Mittelwerte liegen mit 115.0 ° bzw. 115.2 ° allerdings ebenfalls im Bereich der anderen Sydnone. Der Bindungswinkel α des 4-Jod-*N*-benzylsydnons ist mit 110.7(2) ° um 0.6 ° kleiner, als im 4-Jod-*N*-mesitylsydnon. Der Konjugationsbruch, hervorgerufen durch das sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom am Stickstoffatom N(3), führt hier zu einer geringfügig veränderten Ladungsverteilung im Heterozyklus (s. Abbildung 11). Ähnliches ist auch im Vergleich zwischen den konjugierten Ringsystemen von **29** und **33** mit dem des ebenfalls nichtkonjugierten Systems des Mesitylderivates (**30**) festzustellen. Der Bindungswinkel α des Mesitylderivates ist mit 111.3(1) ° ebenfalls etwas kleiner als der von **29** und **33**. Im Falle des Benzylderivates kommt hinzu, dass beide Ringe in einem nahezu idealen Tetraederwinkel von

109.5(2) ° zueinander stehen und sich so gegenseitig elektronisch und magnetisch kaum über einen größeren Raum hinweg beeinflussen können. Ein stark elektronenziehender *para*-ständiger Substituent wie Fluor zeigt hier im direkten Vergleich mit einem elektronenschiebenden *ortho*-ständigen Substituenten wie dem Methyl-phenylether ebenfalls nur einen kleinen Einfluss. Hinzu kommt, dass durch den Substituenten in *ortho*-Position eine Torsion um 65.7 ° auftritt, was zu einer stärkeren Verminderung der Konjugation zwischen den Ringen führt (beim 4'-fluorsubstituierten Sydnon sind es 52.8 °). Das 4'-jodsubstituierte Sydnon (**34**) zeigt ebenfalls keine Auffälligkeiten bei den Bindungswinkeln.

Die Ladungsdichte ist nach der NP-Analyse (s. unten) im Vergleich mit den übrigen Sydnonen und auch im Vergleich mit dem nicht jodierten Sydnon aus Abbildung 26 lediglich am Stickstoffatom N(2) etwas erhöht.

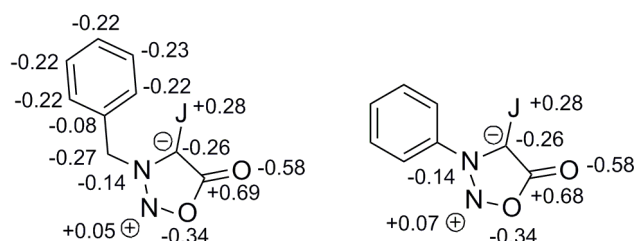
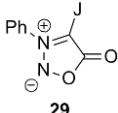
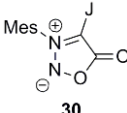
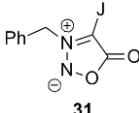


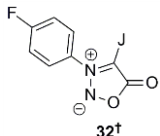
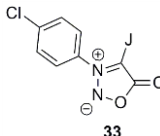
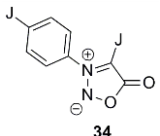
Abbildung 11: Ladungsverteilung im 4-Jod-*N*-benzylsydnon (**31**) und im 4-Jod-*N*-phenylsydnon (**29**). Die DFT-Rechnung basiert auf den Daten der Röntgenstrukturanalyse.

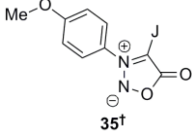
Festzuhalten bleibt hiernach, dass kein signifikanter Einfluss der Substituenten auf die Winkel im Heterozyklus festgestellt werden kann.

Die Bindungslängen der 4-Jodsydnone sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

			
	29	30	31
Bindungslänge			
O(1)–N(2)	1.376 (2)	1.382 (2)	1.382 (3)
N(2)–N(3)	1.316 (2)	1.314 (2)	1.307 (3)
N(3)–C(4)	1.342 (3)	1.348 (3)	1.345 (3)
C(4)–C _{Subst}	1.449 (3)	1.452 (2)	1.481 (3)
C(4)–C(5)	1.418 (3)	1.409 (3)	1.407 (3)
C(5)–O(1)	1.413 (3)	1.406 (2)	1.401 (3)
C(5)–O(6)	1.209 (3)	1.218 (3)	1.223 (3)
C(4)–J	2.0383 (19)	2.0524 (19)	2.060 (2)

Fortsetzung Tabelle 4

			
	32†	33	34
Bindungslänge			
O(1)–N(2)	1.375 (3) / 1.380 (3)	1.378 (3)	1.380 (4)
N(2)–N(3)	1.320 (4) / 1.317 (3)	1.322 (3)	1.325 (4)
N(3)–C(4)	1.353 (4) / 1.352 (4)	1.346 (3)	1.350 (4)
C(4)–C _{Subst}	1.447 (4) / 1.446 (4)	1.439 (3)	1.450 (4)
C(4)–C(5)	1.413 (4) / 1.415 (4)	1.415 (3)	1.421 (5)
C(5)–O(1)	1.409 (4) / 1.401 (4)	1.398 (3)	1.402 (4)
C(5)–O(6)	1.213 (4) / 1.218 (4)	1.220 (3)	1.214 (4)
C(4)–J	2.051 (3) / 2.056 (3)	2.053 (2)	2.060 (3)

	
	35†
Bindungslänge	
O(1)–N(2)	1.382 (3) / 1.381 (3)
N(2)–N(3)	1.317 (3) / 1.316 (3)
N(3)–C(4)	1.344 (3) / 1.343 (3)
C(4)–C _{Subst}	1.444 (3) / 1.449 (3)
C(4)–C(5)	1.413 (3) / 1.414 (3)
C(5)–O(1)	1.403 (3) / 1.398 (3)
C(5)–O(6)	1.216 (3) / 1.221 (3)
C(4)–J	2.054 (2) / 2.050 (2)

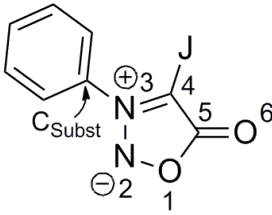


Tabelle 4: Bindungslängen der 4-Jodsydnone **29–33**. †: Zwei kristallographisch nicht äquivalente Moleküle in einem Kristall.

Die Bindungslängen sind, stärker noch als die Bindungswinkel, Gradmesser für die attraktiven und repulsiven Kräfte innerhalb eines Moleküls, und erlauben somit auch in gewissen Grenzen Rückschlüsse auf das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen.

Die C(4)–C(5)-Bindungslängen der Sydnone sind mit $\langle R \rangle = 1.414 \text{ Å}$ für C_{sp2}=C_{sp2}-Doppelbindungen vergleichsweise lang. In Furanen (**A**) beträgt die mittlere Bindungslängeⁱⁱⁱ (C(2)=C(3) und C(4)=C(5)) 1.341 Å , in Thiophenen (**B**) 1.362 Å , in Pyrazolen (**C**) (C(4)=C(5)) 1.369 Å , in Imidazolen (**D**) (C(4)=C(5)) 1.360 Å , in Isoxazolen (**E**) (C(4)=C(5)) 1.341 Å und in Indolen (**F**) (C(2)=C(3)) 1.364 Å . Demgegenüber liegen die C(3)=C(4)-

ⁱⁱⁱ Die Referenzbindungslängen wurden ALLEN *et al.* [117] entnommen.

Bindungslänge in 1*H*-Pyrrolen (**G**) bei 1.412 Å, in Furanen (**A**) bei 1.423 Å, in Thiophenen (**B**) bei 1.424 Å, in Pyrazolen (**C**) bei 1.410 Å und in Isoxazolen (**E**) bei 1.425 Å. Dies spricht eher für den Einfachbindungscharakter dieser Bindung. Die C(4)–J-Bindung beträgt $\langle R \rangle = 2.053$ Å und ist damit etwas kürzer, als in „normalen“ C_{arom.}–J-Bindungen (2.095 Å). Für die N(3)–C(4)-Bindung ergibt sich eine mittlere Bindungslänge von $\langle R \rangle = 1.347$ Å, was einem C_{arom.}=N⁺–C-Inkrement aus Pyrimidiniumsalzen (**H**) (1.346 Å) sehr nahe kommt. Wenn das O(1)–C(5)-Inkrement des Sydnon als ein γ-Lacton (**K**) aufgefasst wird, so liegt die entsprechende Bindung mit $\langle R \rangle = 1.403$ Å etwas über der mittleren Bindungslänge von γ-Lactonen ($\langle R_{C(1)-O(5)} \rangle = 1.350$ Å). Dies spricht eher für einen höheren σ-, denn für einen π-Bindungscharakter.

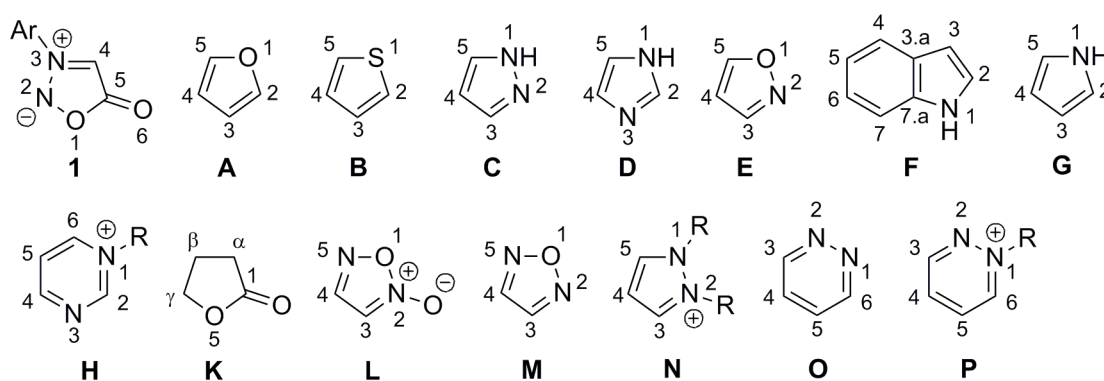


Abbildung 12: Nummerierung der vorgestellten Heterozyklen.

In Furoxan (**L**) beträgt die mittlere Bindungslänge O(1)–N(5) 1.380 Å, die O(1)–N(2) Bindung ist 1.438 Å lang; im Sydnon ist die Bindung mit $\langle R \rangle = 1.380$ Å der O(1)–N(5)-Bindung im Furoxan vergleichbar. Im Furazan (**M**) konnten für die mittlere Bindungslänge O(1)–N(2) und O(1)–N(5) 1.385 Å bestimmt werden. Die N(2)–N(3)-Bindung weist im Mittel eine Länge von 1.317 Å auf, was für eine N=N-Doppelbindung vergleichsweise lang ist ($\langle R \rangle = 1.255$ Å). In relativ delokalisierten Systemen wie den Pyrazolen (**C**) beträgt $\langle R_{N=N} \rangle = 1.366$ Å. In Pyrazoliumsalzen (**N**) verändern sich diese Bindungslängen nur unwesentlich^[118]. Werden 6-Ringsysteme wie das Pyridazin (**O**) betrachtet, so beträgt $\langle R_{N=N} \rangle = 1.304$ Å mit je einer CH-Gruppe in den Positionen 3 und 6. Hier zeigt sich der Einfluss von *N*-Substitutionen, da das *N*-substituierte Pyridaziniumion (**P**) eine mittlere N–N-Bindungslänge von 1.350 Å aufweist. Die C(5)=O(6)-Bindung der Sydnone ist mit $\langle R \rangle = 1.217$ Å eine typische Carbonylbindung (s. Kapitel 7). Die Elektronenverteilung ist, wie hier gezeigt, nicht gleichmäßig, geschweige denn delokalisiert. Interessant ist die Tatsache, dass sich die

vergleichsweise größere Elektronendichte am Stickstoffatom N(3), wie sie aus den NMR-Experimenten ableitbar ist (s. unten) und wie sie auch von BARBER *et al.* durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) detektiert wurde^[119], nicht explizit in den Bindungslängen widerspiegelt.

Die Vermessung von Einkristallen mittels Röntgenbeugung legt den Schluss nahe, dass es sich im Feststoff eher um die in Abbildung 13 dargestellte Struktur handelt. Besonders hervorstechend ist aber, dass es sich bei Sydnonen um Heterozyklen handelt, in denen die Bindungslängen nicht gleichmäßig verteilt, d. h. gleich lang sind. Ferner zeigt sich, dass der Substituent Ar am Stickstoffatom N(3) nur einen verschwindend geringen Einfluss auf die Bindungslängen und -winkel im Heterozyklus hat.

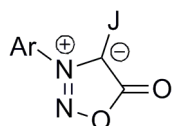


Abbildung 13: Aus den Daten der Röntgenstrukturanalyse abgeleitete Schreibweise für 4-Jodsydnone.

3.2 Betrachtung der Sydnone mittels NMR-Spektroskopie

Die ¹³C-chemischen Verschiebungen von 4-jodsubstituierten Sydnonen weisen mit etwa 50 ppm eine erhebliche Hochfeldverschiebung des Kohlenstoffatoms C(4) auf (s. Tabelle 5). Diese Hochfeldverschiebung ist zu einem gewissen Anteil auf den Schweratomeffekt zurückzuführen, dieser kann aber nicht die alleinige Ursache sein. Verständlich wird dies, wenn in Betracht gezogen wird, dass es sich um kein vollständig delokalisiertes π -Elektronensystem handelt (s. Kapitel 12). Jodbenzol weist mit 94.4 ppm^{[120],iv} eine Differenz von 34 ppm zu Benzol auf^v. Für 2-Jodthiophen liegt die Verschiebung bei 73.3 ppm^{[122],vi} und somit 50.9 ppm weiter im Tieffeld, als dies bei Thiophen der Fall ist^{[123],vii}. Das 4-Jod-*N*-(4'-jodphenyl)sydnon (**34**) weist für das *para*-ständige und jodsubstituierte Kohlenstoffatom eine ¹³C-chemische Verschiebung von 100.0 ppm auf. Für das C(4)-Kohlenstoffatom liegt die Verschiebung hingegen bei 57.9 ppm.

^{iv} Gemessen in CDCl₃.

^v Bezogen auf 128.37 ppm nach FULMER *et al.*^[121].

^{vi} Gemessen in CDCl₃.

^{vii} 124.2 ppm, gemessen in CDCl₃^[123].

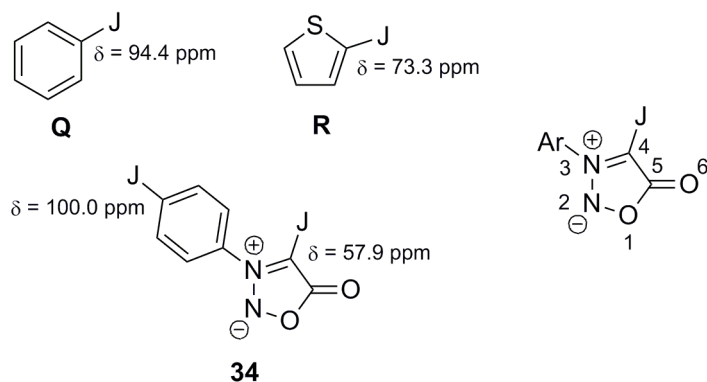


Abbildung 14: Vergleich zweier jodierter Aromaten (der jodierte „Uraromat“ Benzol (**Q**) und der Heteroaromat 2-Jodthiophen (**R**)) mit dem 4-Jod-*N*-(4'-jodphenyl)sydnon (**34**). Rechts ist die Nummerierung (s. Tabelle 5) angegeben.

	Verschiebung N(2) [ppm]	Verschiebung N(3) [ppm]	Verschiebung C(4) [ppm]	Verschiebung C(5) [ppm]
Sydnon				
29*	-26.9	-97.5	57.5	169.0
29†			50.7	168.9
30*	-25.4	-99.8	58.3	168.9
30†			52.2	169.1
31*	-25.8	-99.5	54.5	169.1
31†			48.7	168.9
32†			51.0	168.7
33*	-27.0	-99.7	58.1	168.9
33†			50.8	168.7
34*	-27.5	-99.3	57.9	168.9
35†			53.6	169.0
36†			53.8	168.9
37†			50.6	168.9
38*	-26.8	-97.5	57.2	168.9
38†			50.6	169.0
39†			50.7	168.7
40†			50.6	168.2
41†			50.8	168.9

Tabelle 5: Chemische Verschiebungen von ^{15}N - bzw. ^{13}C -Kernen 4-jodsubstituierter Sydnone. *: ^{15}N gemessen mit 60.9 MHz, ^{13}C gemessen mit 151 MHz in DMSO-d_6 ; †: ^{13}C gemessen mit 100.6 MHz in CDCl_3 . Nummerierung: s. Abbildung 14.

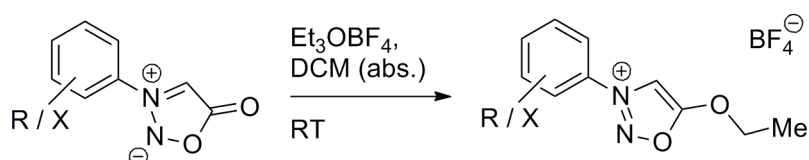
Fünf Messungen des 4-Jod-*N*-phenylsydnons (**29**) zeigten Werte für das C(4)-Kohlenstoffatom von 50.68 ppm, 50.70 ppm, zweimal 50.72 ppm und 50.74 ppm. Für das C(5)-Kohlenstoffatom zeigten sich Verschiebungen von 168.89 ppm, 168.90 ppm und dreimal 168.91 ppm. Drei Messungen des 4-Jod-*N*-mesitylsydnons (**30**) in Chloroform ergaben Verschiebungen für das C(4)-Kohlenstoffatom von 52.24 ppm, 52.23 ppm und 52.21 ppm. Für das C(5)-Kohlenstoffatom wurden Verschiebungen von 169.07 ppm, und zweimal 169.08 ppm detektiert. Vier Messungen für das 4-Jod-*N*-(4'-fluorphenyl)sydnon (**32**) ergaben für das C(4)-Kohlenstoffatom 51.01 ppm, zweimal 51.02 ppm und 51.03 ppm. Für das Kohlenstoffatom C(5) ergaben sich dreimal 168.73 ppm und einmal 168.74 ppm. Die Messungen wurden standardmäßig in CDCl₃ bei 100.6 MHz und 300 K durchgeführt. Obgleich nur von dreien der 13 Jodsydnone Mehrfachmessungen mit mehr als zwei unabhängigen Proben durchgeführt wurden, ist insgesamt eine sehr geringe Streuung der jeweiligen Einzelmessungen feststellbar. Insbesondere, da üblicherweise die Messergebnisse der ¹³C-NMR-Untersuchungen auf eine Nachkommastelle gerundet werden.

Unter der Voraussetzung, dass mittels NMR-Spektroskopie die Elektronendichte qualitativ abgeschätzt werden kann, sollen im Folgenden einige betrachtungen hierzu angestellt werden.^{viii} Ein Vergleich der Daten aus den ¹⁵N-NMR-Messungen (s. Kapitel 9) mit den oben aufgeführten zeigt, dass jodierte Sydnone am Stickstoffatom N(2) gegenüber den entsprechenden nicht jodierten Sydnonen vergleichsweise elektronenarm sind. Die Elektronendichte des Stickstoffatoms N(3) verändert sich hingegen nur wenig. Die Verringerung der Elektronendichte lässt sich ebenfalls aus dem Vergleich der Röntgenstrukturen in Abbildung 10 abschätzen, wenn sie hier auch nicht so stark auffällt. Die Bindungslängen, insbesondere beim 4-Jod-*N*-phenylsydnon, sind im Vergleich mit dem nicht jodierten Sydnon etwas erweitert, was auf eine Abnahme der Elektronendichte in dieser Bindung hindeuten kann.

^{viii} Oft kann die Elektronendichte eines Atoms aus der Lage des korrespondierenden Signals im NMR-Spektrum näherungsweise abgeschätzt werden kann^[124–127]. Eine exakte Bestimmung der Elektronendichte an einem Atom ist auf diese Weise noch nicht möglich.

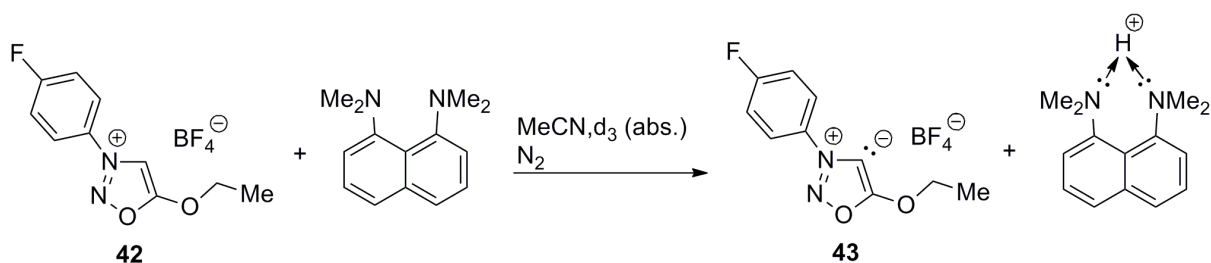
4 O-Ethylsydnone

Als eine weitere Klasse interessanter Verbindungen, haben sich O-Ethylsydnone herausgestellt. Wie später noch beschrieben werden soll können aus Sydnonen durch die Deprotonierung mit einer geeigneten Base Anionen gebildet werden, die mesomer als anionische *N*-heterozyklische Carbene (NHC) beschrieben werden können (s. Kapitel 11). Demgegenüber kann durch die Einführung einer Alkylgruppe am exozyklischen Sauerstoffatom O(6) nach der Deprotonierung ein abnormales NHC (*a*NHC) dargestellt werden. Dies macht sie auch im Hinblick auf beispielsweise Palladiumkomplexe (s. Kapitel 5) für Kupplungsreaktionen (s. Kapitel 15) sehr interessant. Die Synthese erfolgte nach einer, jeweils individuell auf das entsprechende Sydnon abgestimmten Synthese- und Aufarbeitungsrouten, die sich an die Arbeit von POTTS *et al.* anlehnt^[128].



Schema 9: Allgemeine Synthese von O-Ethylsydnonen^[128].

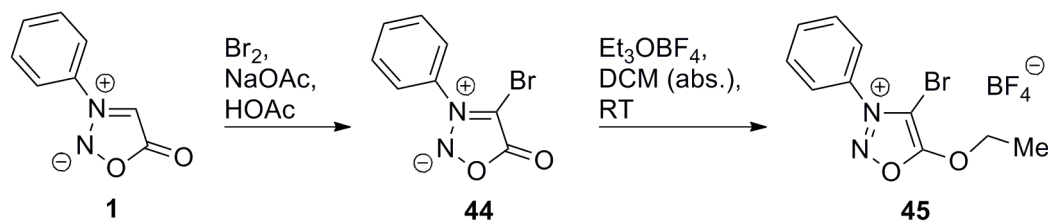
Versuche das *a*NHC als stabiles Produkt zu isolieren gelangen nicht. Die Verwendung von *N,N,N',N'*-Tetramethylnaphthyl-1,8-diamin („Protonenschwamm“) zeigte beim *N*-(4'-Fluorphenyl)-*O*-ethyl-sydnon (**42**) in deuteriertem Acetonitril zwar die teilweise Abstraktion eines Protons im ¹H-NMR-Spektrum, jedoch konnte im gleichen Maße die Zersetzung des O-Ethylsydmons beobachtet werden. Wiederholungen des Experimentes mit anderen O-Ethylsydnonen mit dem Protonenschwamm bzw. mit anderen Basen zeigte die große Instabilität des intermediär gebildeten Carbens auf^[129].



Schema 10: Deprotonierung des *N*-(4'-Fluorphenyl)-*O*-ethylsydmons (**42**) mit einem Protonenschwamm.

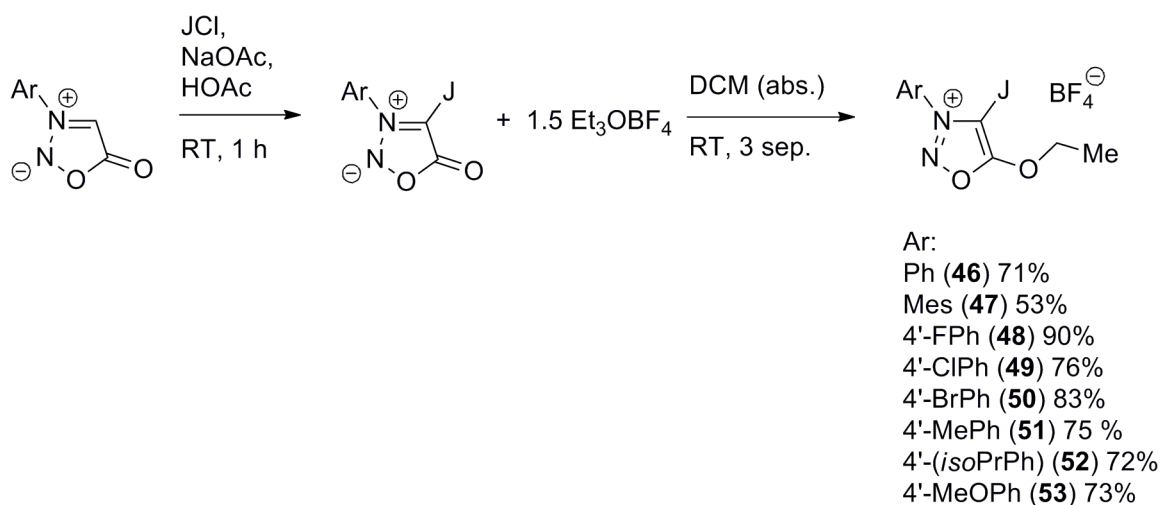
4.1 Für weitere Experimente zugängliche Verbindungen

Es gelang aber das 4-Brom-*N*-phenyl-*O*-ethylsydnon (**45**) in guten Ausbeuten aus 4-Brom-*N*-phenylsydnon (**44**) zu synthetisieren^[129], welches im Anschluss mit Pd(PPh₃)₄ in einen katalytisch aktiven Komplex des *α*NHC überführt werden konnte (s. Kapitel 5).



Schema 11: Synthese eines 4-Brom-*O*-ethylsydmons.

Als deutlich stabilere Verbindungen erwiesen sich die in Position 4 jodierten *O*-Ethylsydnone. Um zu zeigen, dass solche Verbindungen gut handhabbar sind, wurden die nachfolgenden Derivate dargestellt.



Schema 12: Allgemeine Syntheseroute zu 4-Jod-*O*-ethylsydnonen.

4.2 Bindungsverhältnisse

Die Verwendung von LEWIS-Valenzstrichformeln suggeriert, dass für die *O*-alkylierten Sydnone eine echte Ethergruppe angefügt wurde und der Carbonylcharakter des Sauerstoff-respektive Kohlenstoffatoms zurückgedrängt wurde. Spektroskopisch lässt sich dies aber nicht uneingeschränkt bestätigen. So ist beim *N*-(4'-Methylphenyl)-*O*-ethylsydnon (**54**) bei

1634 cm⁻¹ nach wie vor eine Carbonylbande vorhanden. Mittels DFT-Rechnung und unter Verwendung des gradientenkorrigierten Hybrids BP86 (Basissatz: LACVP*), konnte diese Schwingung der C(5)=O(6)–Streckschwingung (berechnet und nicht korrigiert: 1656 cm⁻¹) zugeordnet werden. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **54** zeigt ein Signal bei 174.4 ppm^{ix}, welches durch ein HMBC-Spektrum zweifelsfrei zugeordnet werden konnte^[129]. Ein ganz ähnliches Phänomen, nämlich die Addition eines Protons an eine Carbonylgruppe unter Beibehaltung des Carbonylcharakters zeigt sich bei KERBER und REIS^[130].

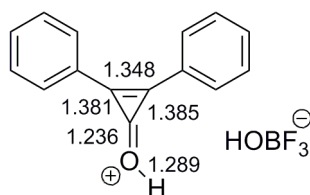


Abbildung 15: Protoniertes Cyclopropenon mit den kristallographisch ermittelten Bindungslängen in Å^[130].

Die Bindungslänge O–H spricht mit 1.289 Å für ein koordinativ gebundenes Proton. Die Stabilität dieser Verbindung ist erstaunlicherweise so groß, dass ein Einkristall gezüchtet werden konnte. Die Länge der Carbonylbindung ist mit 1.236 Å etwas erweitert, was eine leichte Abnahme des Carbonylcharakters vermuten lässt. Das nicht protonierte Molekül weist eine Bindungslänge von 1.221 Å (bzw. 1.230 Å, da ein Kristall mit zwei Molekülen und Kristallwasser) zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom und dem zugehörigen Sauerstoffatom auf^[131].

Nach KERBER und REIS beträgt die ¹³C-chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms für das nicht protonierte Cyclopropenon 155.6 ppm, für das protonierte 157.2 ppm (beide gemessen in CDCl₃ und mit 75 MHz)^[130]. Die chemische Verschiebung der nicht protonierten Spezies wurde auch von DEHMLow *et al.* detektiert^[132]. Im Vergleich dieser beiden Verbindungen fällt die nur geringe Zunahme der Tieffeldverschiebung um 1.6 ppm auf, die, so KERBER und REIS, auf die starken intermolekularen Wasserstoffbrücken zurückgeht.

Bei dem *N*-(4'-Methylphenyl)-*O*-ethylsydnon (**54**) liegt die Verschiebung^x des Carbonylkohlenstoffatoms bei 174.4 ppm und damit um 3.6 ppm weiter im Tieffeld, als dies beim nicht alkylierten Sydnon der Fall ist (169.8 ppm, beide gemessen mit 150 MHz in

^{ix} Gemessen in MeCN, d₃ mit einer Frequenz von 150 MHz.

^x Die Verschiebungen sind mit kleineren Abweichungen repräsentativ für alle hier besprochenen Sydnone und *O*-Ethylsydnone.

MeCN, d₃). Diese Verschiebungsdifferenz deutet darauf hin, dass, ähnlich dem Cyclopropenonfall, ein Teil der Ladungsdichte vom Carbonylkohlenstoffatom abgezogen wird. Im Falle von **54** liegt das Methylenkohlenstoffatom bei 75.9 ppm und damit ungewöhnlich weit im Tieffeld für einen Ethylether. Der Normalfall ist hier eine Verschiebung um 67 ppm^[133]. Für den *O*-protonierten Ethylphenylether fanden ENGDAHL *et al.* eine Verschiebung von 85.7 ppm^{[134],xi}.

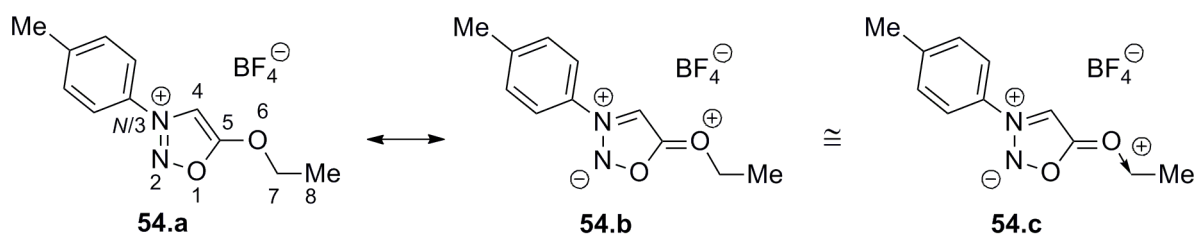
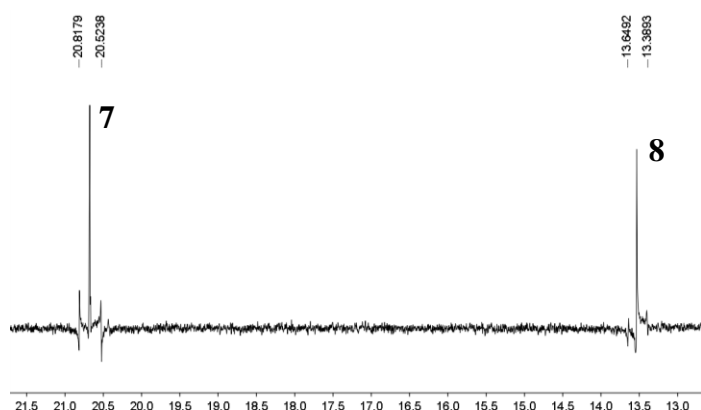


Abbildung 16: Ausschnitt aus der INADEQUATE-Messung des *O*-Ethylsydnons **54** (oben) und zwei mögliche Resonanzstrukturen mit einem positiv geladenen Sauerstoffatom O(6) (unten, **54.a** und **54.b**). **54.c** stellt eine mögliche Schreibweise für *O*-Ethylsydnone dar.

Die Kopplungskonstante $^1J_{13\text{C}-1\text{H}}$ beträgt für **54** 153.5 Hz, für Dimethylether beträgt sie 139.4 Hz^[135], für Diethylether 139.3 Hz^[136] und für Phenetol 143.3 Hz^{xii}. Die Kopplungskonstante $^1J_{13\text{C}-13\text{C}}$ zwischen dem Methylen- und dem Methylkohlenstoffatom beträgt für **54** in MeCN, d₃ 41.6 Hz bei einer Messfrequenz von 150 MHz; für Diethylether konnte eine Kopplungskonstante von 38.9 Hz bestimmt werden^[137]. Auch im Phenetol beträgt die Kopplungskonstante $^1J_{13\text{C}-13\text{C}}$ zwischen dem Methylen- und dem Methylkohlenstoffatom 38.8 Hz^{xiii}. Wird ausgehend von diesen Daten die Hybridisierung (die Methode wird in Kapitel 6 näher beschrieben) der Methylen- und Methylkohlenstoffatome bestimmt (hochgestellt), so ergibt sich für den Diethylether C^{2.6}H₂–C^{2.9}H₃, für das Phenetol

^{xi} Gemessen in CD₂Cl₂ mit 25.14 MHz bei 220 K.

^{xii} Gemessen in MeCN, d₃ mit 600 MHz bei 298 K.

^{xiii} Gemessen in MeCN, d₃ mit 150 MHz bei 298 K.

$C^{2.5}H_2-C^{3.1}H_3$ und für **54** $C^{2.4}H_2-C^{2.8}H_3$. Je weiter der Hybridisierungsgrad in Richtung sp^2 verschoben wird, je mehr nähert sich das Methylenkohlenstoffatom einem Carbeniumion mit einer sehr geringen Ladungsdichte an.

Eine Verschiebung in Richtung Tieffeld ist eher typisch für elektronenarme Kohlenstoffatome wie Carbokationen^[132,138–140] oder Carbeniumionen^[141]. Dass es sich nicht um ein echtes Carbokation bzw. Carbeniumion handelt ist verständlich, die Stabilität wäre sehr gering; zudem beträgt hier die Verschiebung des entsprechenden Kohlenstoffatoms in der Regel über 200 ppm^[142]. Dies legt den Schluss nahe, dass es sich bei der Ethylgruppe nicht etwa um einen „echten“ Ether handelt, sondern dass vielmehr eine koordinative Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom und dem Methylenkohlenstoffatom stattfindet. Im Triethyloxonium-tetrafluorborat (dem Ethylierungsmittel) beträgt die Verschiebung des Methylenkohlenstoffatoms 84.1 ppm (75 MHz, $CDCl_3$)^[132]. Im Et_3OSbCl_6 , wie es von RATHORE *et al.* mittels Röntgenbeugung nachgewiesen werden konnte, beträgt die Bindungslänge zwischen H_2C-O einmal 1.484 Å und einmal 1.483 Å, die dritte H_2C-O -Bindung weist eine Länge von 1.506 Å auf^[143]. Dies spricht somit für eine mehr oder minder koordinativ aufgebaute Bindung. SARAZIN *et al.* fanden für ihr System (Triethyloxonium bis(tris(pentafluorphenyl)borat)ammonium) sehr ähnliche Bindungslängen von 1.486 Å, 1.487 Å und 1.521 Å^[144]. Die ersten Arbeiten über Oxoniumionen von OLAH *et al.* zeigen jedoch für Triethyloxonium-hexafluorphosphat ein etwas anderes Bild^[145]. Sie berichten von 1.479 Å, 1.508 Å und 1.509 Å, schlagen aber vor, die Bindungslängen zu mitteln, was zu 1.499 Å führt. Im Fall von RATHORE *et al.* ergibt sich eine mittlere Bindungslänge von 1.491 Å und bei SARAZIN *et al.* eine von 1.498 Å. Eine DFT-Rechnung mit dem Triethyloxoniumion zeigte eine Bindungslänge von 1.509 Å. Diethylether weist nach ANDRÉ *et al.* eine H_2C-O -Bindungslänge von 1.433 Å auf^[146]. Die vergrößerte Bindungslänge deutet somit auf eine Verringerung der Bindungsstärke und damit auf eine leichte „Abspaltbarkeit“ einer Ethylgruppe hin. Ganz ähnlich verhält es sich bei O-Ethylsydnonen, hier zeigte eine DFT-Rechnung eine Bindungslänge von 1.290 Å für die Bindung $C(5)=O(6)$ und eine Bindungslänge von 1.489 Å für die Bindung $O(6)-CH_2$. Der Unterschied in den Bindungslängen ist vergleichsweise groß, und besonders die $O(6)-CH_2$ -Bindung ist im Bereich derer einer entsprechenden Bindung aus dem Triethyloxoniumion. Dies spricht dafür, dass hier nur eine sehr schwache Bindung vorliegt, während die Bindung $C(5)=O(6)$ immer noch elektronenreich ist.

Als ein weiteres Indiz für das Vorliegen einer „nicht echten“ Etherbindung kann die Anregbarkeit im IR-Bereich gesehen werden. Während echte Aryl-Alkylether im Bereich von $1310 - 1210 \text{ cm}^{-1}$ eine sehr starke asymmetrische und im Bereich von $1120 - 1020 \text{ cm}^{-1}$ eine oft schwache symmetrische Streckschwingung aufweisen^[147], fehlt diese für *O*-Ethylsydnone. Diese Verbindungen weisen eine sehr starke „aufgeweichte“ Carbonylbande bei etwa 1630 cm^{-1} und eine starke $\text{O}-\text{C}_{(\text{aliphatisch})}$ -Streckschwingung bei etwa 840 cm^{-1} auf (s. Abbildung 17)^{xiv}. Dies lässt sich erklären, wenn in Betracht gezogen wird, dass für die Alkylierung die Elektronendichte der $\text{C}(5)=\text{O}(6)$ -Bindung verringert werden muss. Als Folge hiervon wird die Anregungsenergie herabgesetzt, was sich in einer - gegenüber der normalen Carbonylschwingung - verminderten Wellenzahl manifestiert. Ähnlich stellt sich die Situation auf der anderen Seite des Sauerstoffatoms dar, hier ist die Elektronendichte in der $\text{O}(6)-\text{CH}_2$ -Bindung ebenfalls - gegenüber einer normalen Aryl- O -Alkyl-Bindung - stark verringert. Die Folge ist eine kleinere Anregungsenergie, also eine verringerte Wellenzahl.

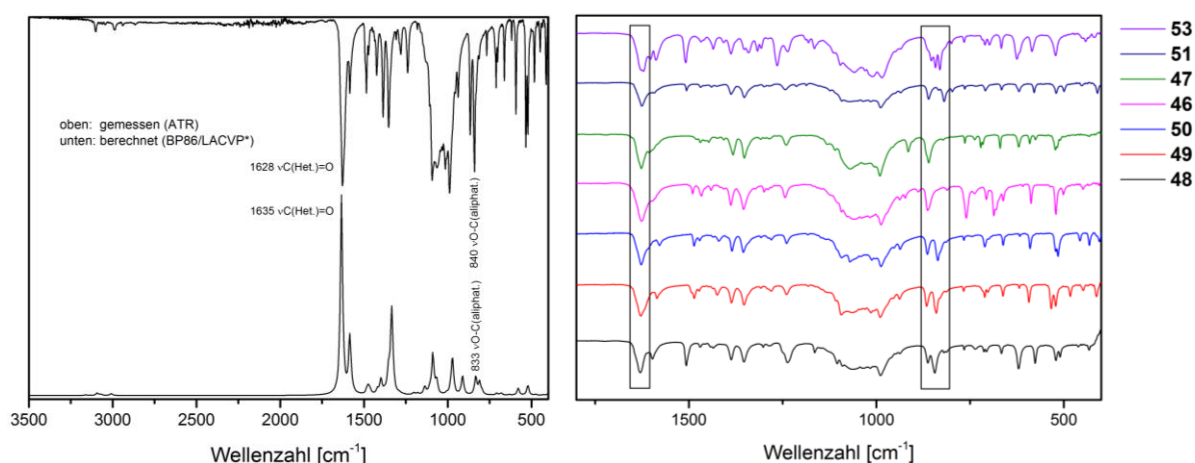


Abbildung 17: Darstellung und Vergleich der Schwingungsbanden am Beispiel von **49** (links), Ausschnitt aus den IR-Spektren der synthetisierten *O*-Ethylsydnone (**46-53**, rechts). Für die Rechnung wurde das Anion (Tetrafluorborat) weggelassen. Gut erkennbar sind einerseits die Carbonylbanden der *O*-Ethylsydnone bei etwa 1630 cm^{-1} , andererseits auch die aliphatische $\text{O}-\text{C}$ -Streckschwingung bei etwa 840 cm^{-1} .

Wird das eben beschriebene bei der Beschreibung einer möglichen Struktur der *O*-Ethylsydnone zugrunde gelegt, dann sollte die Resonanzstruktur **54.c** die Bindungsverhältnisse am Besten widerspiegeln, da sie die auftretenden Phänomene am treffendsten zum Ausdruck bringt. Im Folgenden wird jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die „klassische“ Darstellung zurückgegriffen.

^{xiv} Die in diesem Bereich anwesende zweite, bei größeren Wellenzahlen vorzufindende, Bande gehört zur innerzyklischen $\text{O}(1)-\text{N}(2)$ -Streckschwingung.

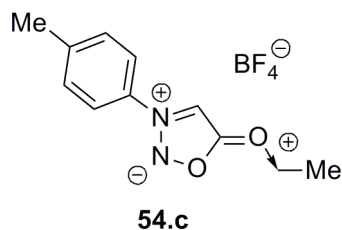
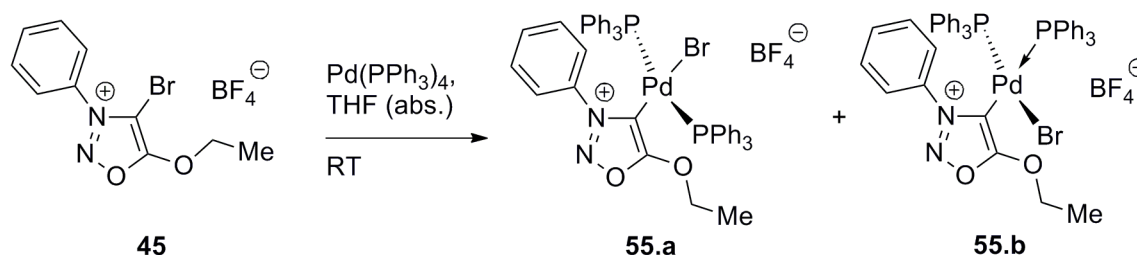


Abbildung 18: Die geeignetste Schreibweise für *O*-Alkylsydnone.

5 Palladiumkomplexe

Ausgehend von dem mäßig stabilen 4-Brom-*N*-phenyl-*O*-ethylsydnon (**45**), das unter Schutzgas und im Dunkeln über einige Tage und Wochen lagerfähig ist, ließ sich durch oxidative Addition ein 16-Elektronen-Palladiumkomplex von großer Stabilität synthetisieren^[129], der in SUZUKI-MIYAUURA-Reaktionen auf seine Aktivität getestet wurde (siehe Kapitel 15).



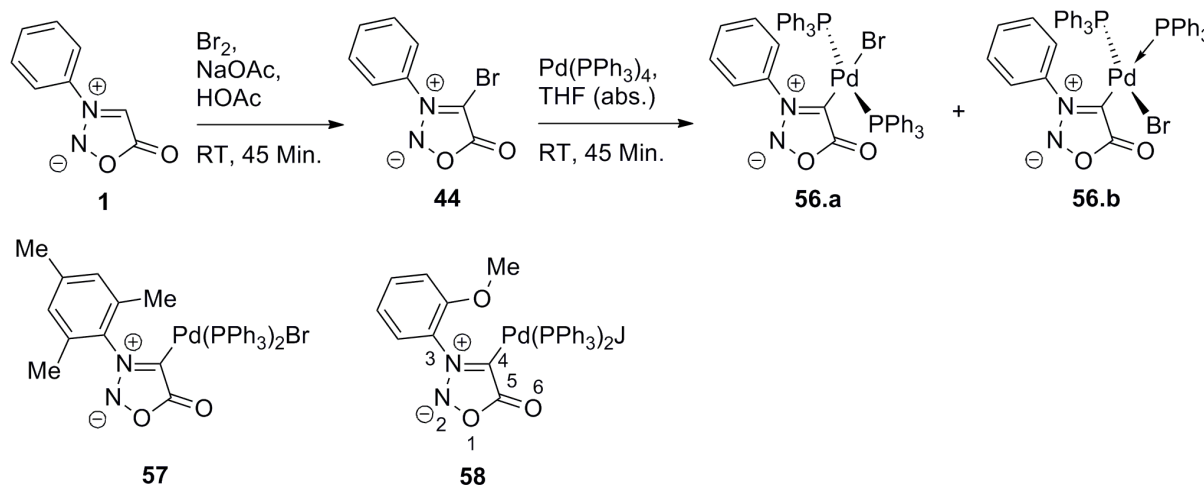
Schema 13: Synthese eines *O*-Ethylsydnon-Palladiumkomplexes.

Das *cis*- zu *trans*-Verhältnis (**55.a** : **55.b**) betrug 13.8 : 86.2, wie aus dem ³¹P-NMR-Spektrum ermittelt werden konnte.^{xv}

^{xv} Die ²J_{PMP}-Kopplungskonstanten überspannen einen Bereich von mehreren tausend Herz und sind daher nur sehr eingeschränkt zur Strukturaufklärung geeignet^[148]. Die Unterscheidung zwischen *cis*- und *trans*-ständigen Komplexen wird so jedoch erheblich vereinfacht, weshalb die Bestimmung des *cis* / *trans*-Verhältnisses über das ³¹P-NMR-Spektrum vorgenommen wurde. Das *trans*-Produkt zeigt sich als Singulett im ³¹P-NMR-Spektrum, während zu einem *cis*-Produkt als Dublett aufgespalten wird.

5.1 Weitere Palladiumkomplexe

Analog hierzu wurden die drei Palladiumkomplexe (**56.a** bzw. **56.b**, **57** und **58**) der entsprechenden nicht alkylierten Sydnone dargestellt. Der Palladiumkomplex **56.a** bzw. **56.b** wurde bereits 1989 durch KALININ *et al.* beschrieben^[149,150].



Schema 14: Nicht alkylierte Sydnon-Palladiumkomplexe und Nummerierung.

Das *cis*- zu *trans*-Verhältnis für **56** betrug 6.5 : 93.5, für **57** betrug es 0 : 100 und für **58** 0.6 : 99.4, wie aus den ^{31}P -NMR-Spektren ersichtlich wurde.

Der Versuch auch einen *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon-Palladiumkomplex zu synthetisieren schlug jedoch insoweit fehl, als dass dieser Komplex extrem sauerstoffempfindlich war und nur für wenige Minuten den Experimentator erfreute, bevor er fast augenblicklich zerfiel.

Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebung (alle gemessen in CDCl_3 mit 150 MHz) dieser Palladiumkomplexe mit denjenigen der nicht alkylierten Sydnone zeigt für das C(4)-Kohlenstoffatom von **55.a** $\delta = 125.9$ ppm ($^2J_{\text{C-P}} = 10.2$ Hz), für **56.a** $\delta = 113.4$ ppm ($^2J_{\text{C-P}} = 9.2$ Hz), für **57** $\delta = 113.4$ ppm ($^2J_{\text{C-P}} = 8.6$ Hz) und für **58** $\delta = 117.5$ ppm ($^2J_{\text{C-P}} = 8.6$ Hz). Die chemischen Verschiebungen für das *N*-Phenylsydnon, sowie für das *N*-Mesitylsydnon sind nahezu identisch, lediglich die Kopplungskonstanten variieren um etwa 0.6 Hz. Der Einfluss des Phosphoratoms auf das Kohlenstoffatom C-4 des *N*-Phenylsydnons ist somit etwas größer, als dies beim *N*-Mesitylsydnon der Fall ist. Die Ladungsdichte liegt somit in beiden Fällen über der des *O*-Ethylsydnonderivates (**55**), in welchem der Einfluss des Phosphoratoms auf das Carbenkohlenstoffatom mit $^2J_{\text{C-P}} = 10.2$ Hz

am größten ist. Die Verschiebung des Kohlenstoffatoms C(4) des 2'-Anisylsydnnonkomplexes (**58**) liegt mit 117.5 ppm in dieser Reihe in der Mitte. Im Falle des „klassischen“ ARDUENGO-Carbens (**59**) liegt die ^{13}C -chemische Verschiebung nach WELTON bei 158.7 ppm, wegen der geringen Auflösung (68 MHz) konnte die Kopplungsaufspaltung wahrscheinlich nicht detektiert werden^[151]. Hier liegt, anders als im Falle des Sydnons, eine koordinative Bindung zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und dem Palladiumatom vor, wodurch es zu einer Verarmung an Elektronen am Kohlenstoffatom kommt.

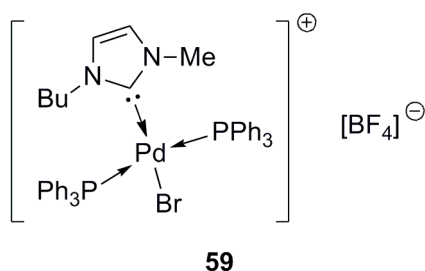


Abbildung 19: Die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms von **59** beträgt nach WELTON 158.7 ppm^[151].

Die Elektronendichte eines Kohlenstoffatoms, das an ein Metallatom mehr oder minder kovalent gebunden ist, spiegelt sich in gewissen Grenzen im ^{13}C -NMR-Spektrum wider. Somit erlaubt der Vergleich sehr ähnlicher Strukturen untereinander eine Aussage über die Elektronendichte an dem entsprechenden Kohlenstoffatom^[138–140,152,153]. Wie HUYNH *et al.* zeigen konnten, ermöglichen auch Palladiumkomplexe einen guten Einblick in die Donorstärke der Carbene^[153]. Da für Sydnnon- bzw. *O*-Ethylsydnnon-Palladiumkomplexe bisher noch keine vergleichbaren Komplexe dargestellt werden konnten, ist eine exakte Einordnung in die bereits bestehende Reihe nicht möglich. Eine wenn auch grobe Abschätzung der Donorstärke gelingt dennoch. Komplexe wie **59** weisen eine ^{13}C -NMR-chemische Verschiebung von etwa 160 ppm auf. Für den Komplex **G** (s. Abbildung 20) geben FÜRSTNER *et al.* eine ^{13}C -NMR-chemische Verschiebung von 195 ppm an^[154]. Die Donorität der Sydnnon- bzw. *O*-Ethylsydnnon-Palladiumkomplexe scheint dementsprechend hoch zu sein. Diese These sollte in einer folgenden Arbeit weiter untersucht werden.

Ein direkter Einfluss der Donorstärke lässt sich indes nicht direkt und eindeutig über die Bindungslänge $\text{C}_{\text{Carben}}\text{--Pd}$ ausmachen, wie diverse Carben-Palladiumkomplexe verdeutlichen. Ein direkter Vergleich zwischen Rhodium- und Palladium-Carbenkomplexen ist ebenfalls nicht möglich, da bisher noch kein Carben mit beiden Metallen und gleichen Liganden für einen Vergleich dargestellt wurde. Mit gewissen Einschränkungen können aber Analogien

hergestellt werden. Der Einfluss von Chlor, Brom und Jod auf die C_{Carben}–Pd-Bindung schlägt sich mit 1 bis 2 pm nieder. Die Unterschiede in den Bindungslängen zwischen zwei, nicht röntgenographisch äquivalenten, Komplexen betragen ebenfalls etwa 1 bis 2 pm. Wenn die übrigen Liganden (hier Triphenylphosphan) gleich sind, sollten die Komplexe untereinander für einen Vergleich verwendbar sein.

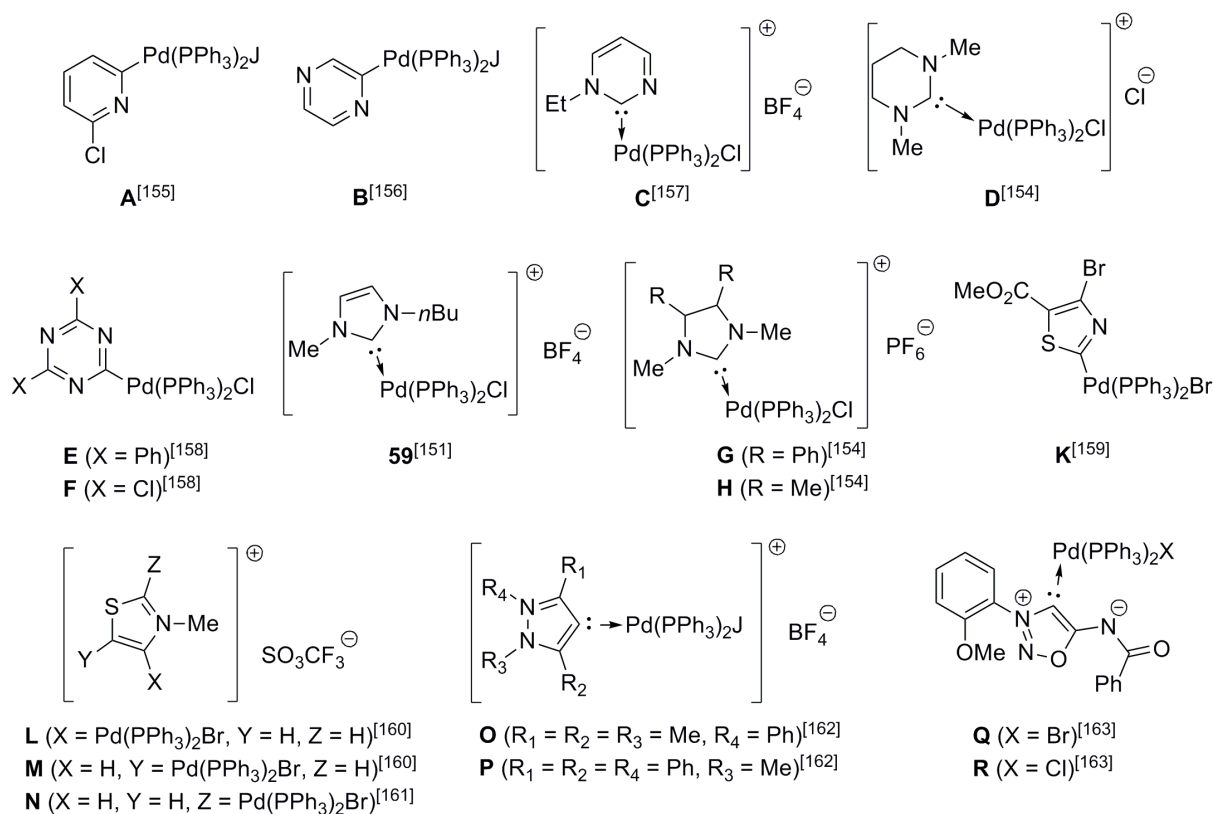


Abbildung 20: Auswahl verschiedener (Carben-) Palladiumkomplexe.

Wann immer möglich wurde für koordinative Bindungen eine Schreibweise wie für **C** verwendet. So wird offensichtlich, dass es sich um ein Carbenkohlenstoffatom mit einem Elektronensextett handelt, welches über eine dative Bindung mit dem Palladiumatom verbunden ist. Wenn Metall-Kohlenstoffbindungen wie bei **A** beschrieben werden, für deren Beschreibung keine C=M-Bindung formuliert werden muss, so wurden kovalente Bindungen verwendet.



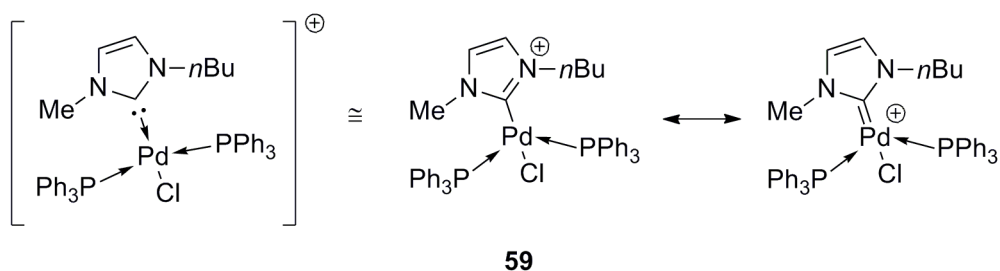
Schema 15: Schreibweise für Metall-Carben-Komplexe in dieser Arbeit.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Bindungslängen angegeben, die Sortierung erfolgte jedoch nach dem entsprechenden Ringsystem.

	$R(C_{\text{Carben}}-\text{Pd})$ [Å]
Verbindung	
A ₉ ^[155]	2.040
B ₁₇ ^{†[156]}	1.993 / 2.003
C ₁₀ ^{†[157]}	2.012 / 2.030
D ₅ ^[154]	2.005
E ₃ ^[158]	1.985
F ₁₁ ^{†[158]}	1.964 / 1.972
59 ₁₄ ^[151]	1.999
G ₄ ^[154]	1.987
H ₁ ^[154]	1.980
K ₈ ^[159]	1.979
L ₆ ^{†[160]}	1.995 / 2.001
M ₇ ^[160]	1.987
N ₁₂ ^[161]	1.988
O ₁₆ ^[162]	2.007
P ₂ ^[162]	2.032
Q ₁₅ ^[163]	2.029
R ₁₃ ^[163]	2.015

Tabelle 6: Vergleich von Bindungslängen unterschiedlicher Carben-Palladium-Komplexe. Index: Markiert die Reihenfolge nach abnehmender mittlerer Bindungslänge; †: Kristallographisch nicht äquivalente Komplexe im Kristall.

Wenn von starken π -Rückbindungen ausgegangen wird, sollte die Bindungslänge entsprechend kurz sein, wie es durch das Schema 16 dargestellt wird.



Schema 16: Einige mögliche Resonanzstrukturen des Carben-Palladiumkomplexes **59**.

Wird die Bindung entsprechend über ein σ -Gerüst aufgebaut, dann sollte sie länger sein, wie dies in den Sydnon- bzw. Sydnonimin-Palladiumkomplexen der Fall ist. Diese Überlegung wurde bisher noch nicht eingehender untersucht und könnte in einer zukünftigen Arbeit thematisiert werden.

Bei den Komplexen **K** und **L** ist durchaus eine Verkürzung der Bindung auszumachen, insbesondere dann, wenn sie mit den Sydnon- bzw. Sydnonimin-Palladiumkomplexen verglichen werden. Auch die Komplexe **N**, **O** und **P** zeigen diesen gegenüber eine etwas verkürzte Bindung. Der eigentlich klassische Komplex aus einem ARDUENGO-Carben und Palladium weist jedoch mit 1.999 Å eine, dem Komplex **56** vergleichbare Bindungslänge auf. Zudem ist der Unterschied zwischen der kürzesten (**F**, gemittelt) und der längsten Bindung (**A**) mit 7.2 pm nicht groß. Wie der Vergleich zwischen **Q** und **R** gut illustriert, macht bereits die Wahl eines anderen Substituenten einen Unterschied von 2.5 pm aus. Über den Einfluss des Gegenions kann allerdings mangels geeigneter Komplexe keine Aussage getroffen werden. Im Falle von **A**, **B**, **E**, **F** und **M**, die allesamt keine NHC-Palladiumkomplexe darstellen, sind die Bindungen z. T. erheblich kürzer (**F**) als in NHC-Palladium-Komplexen.

Für den *N*-(2'-Anisyl)sydnon-palladiumkomplex (**58**), ein quadratisch planarer D_{4h} -Komplex, ergibt sich die folgende Orbitalaufspaltung im quadratischen Kristallfeld:

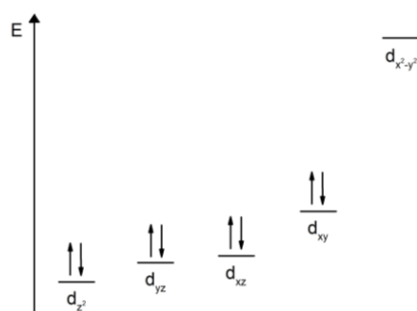


Abbildung 21: Orbitalaufspaltung im quadratisch planaren Kristallfeld (Zuordnung der Orbitallagen durch eine DFT-Rechnung).

Abbildung 21 zeigt gut wie stark das d_{z^2} -Orbital im Vergleich beispielsweise mit dem d_{xy} -Orbital energetisch abgesenkt wird. Dies führt dazu, dass eine schwach bindende Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Elektronen des Sauerstoffatoms aus der Ethergruppe mit dem unbesetzten $d_{x^2-y^2}$ -Orbital möglich wird.

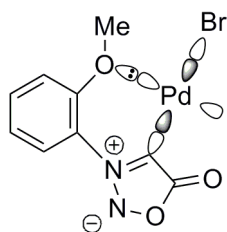


Abbildung 22: Mögliche bindende Wechselwirkungen im Komplex **58**.

Dieser stabilisierende Einfluss macht sich möglicherweise bereits bei der Synthese des Komplexes in der Weise bemerkbar, dass die Reaktionszeit gegenüber den nicht stabilisierten Komplexen auffällig verkürzt ist.

Das Prinzip der Stabilisierung durch koordinative Wechselwirkungen sollte auch bei anderen bisher nicht zugänglichen Metallkomplexen wie einem Rhodiumkomplex (s. Kapitel 0) auf seine Wirksamkeit getestet werden.

Wenn normalerweise für den Palladiumkomplex des Phenylsydnons (**56**) eine Reaktionszeit von 45 Minuten ausreichend war, so genügte dies für den entsprechenden Mesitylkomplex (**57**) nicht. Nach 45 Minuten lagen hier nur Spuren vor; die Reaktionszeit wurde auf 48 Stunden festgesetzt. Ein gegenteiliger Effekt trat beim 2'-Anisylsydnon-palladiumkomplex (**58**) auf, hier war bereits nach etwa 20 Minuten ein Großteil des Produktes ausgefallen - die Reaktionszeit wurde aber dennoch bei 45 Minuten belassen.

Wenn eine solche Stabilisierung auftritt, dann könnte ein Komplex wie **59** u. U. durch Erwärmen darstellbar sein.

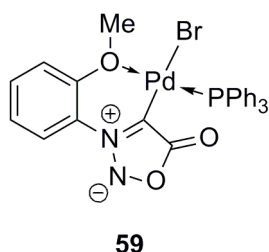


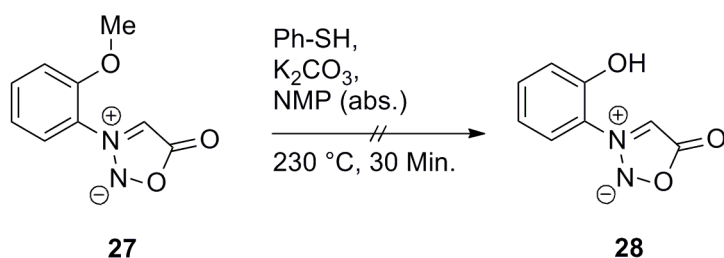
Abbildung 23: Mögliche Struktur des *N*-(2'-Anisyl)sydnon-palladium(II)-Komplexes (**59**) nach dem Erwärmen.

Aus NMR-Experimenten ist aber ersichtlich, dass zwei Triphenylphosphin-Liganden *trans*-ständig zueinander angeordnet sind. Dieser Widerspruch kann dadurch erklärt werden, dass während und nach der Synthese des Komplexes bei Raumtemperatur gearbeitet wurde. Ein

Erwärmen in Chloroform führte zu einer Rotfärbung, ein Aufarbeiten der Reaktionslösung mittels Säulenchromatographie ergab eine sehr schwer lösliche rote Verbindung, die u. U. **59** sein kann. Hier sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

5.2 Eine Variation des Sydnons **27** als Ligand

Eine Erweiterung hiervon ist die Verwendung von *N*-(2'-Hydroxyphenyl)-sydnon (**28**), welches aus dem *N*-(2'-Anisyl)-sydnon (**27**) zugänglich ist. Die Synthese von **28** erwies sich als etwas diffiziler, da das Sydnon sehr empfindlich auf (Mineral-) Säuren und alkali-, sowie erdalkalihaltige Basen reagiert, wie bereits gezeigt werden konnte^[23]. Ein Versuch wurde mit Thiophenol und Pottasche nach der Synthesevorschrift von CHAKRABORTI *et al.*^[164] durchgeführt und schlug fehl. Als Ursache kann die Pottasche angesehen werden, die in Verbindung mit der hohen Temperatur zu einer Zersetzung des Moleküls führte.



Schema 17: Versuch einer Entschützung mit Thiophenol.

Ein neuer Versuch mit Aluminium(III)-chlorid^[165] und modifizierten Bedingungen führte zum Produkt **28**.



Schema 18: Entschützen mit Aluminium(III)-chlorid.

Die Reaktion wurde nach drei Tagen beendet, indem eine 10%ige wässrige Lösung von Natriumacetat vorsichtig zugegeben wurde. Das Produkt wurde mit Essigester ausgeschüttelt und aus Ethanol umkristallisiert. Das Auskristallisieren im Eisfach dauerte zwei Monate.

Zudem zeigte eine anschließende NMR-Messung das Vorhandensein einer Mischung aus Edukt und Produkt im Verhältnis von nahezu 1 : 1 an. Da ein solches „Cokristallisieren“ von Edukt und Produkt bereits bei der Jodierung von *N*-Mesitylsydnon beobachtet werden konnte, wurde **28** säulenchromatographisch abgetrennt. Die Ausbeute ließ sich durch die Verlängerung der Reaktionszeit auf vier Tage und durch den Einsatz von frisch gemahlenem (zuvor pelletiertem) Aluminiumchlorid auf 44% steigern. Eine direkte Jodierung des C(4)-Kohlenstoffatoms gelang jedoch nicht^[113].

6 Hybridisierung der Kohlenstoffatome C(4) und C(5)

Die Sydnone verfügen, oberflächlich betrachtet, über einen Heterozyklus mit ausschließlich sp²-hybridisierten Atomen mit 6 formal delokalisierten π -Elektronen. Über NMR-Experimente ist der Grad der Hybridisierung für das Kohlenstoffatom C(4) (in der Gleichung C_i) vergleichsweise einfach nach Gleichung 6 zu ermitteln^[125].

$$s(i) = \frac{{}^1J({}^1\text{H} - {}^{13}\text{C}_i)}{500}$$

Gleichung 6: Berechnung des s-Charakters des Kohlenstoffatoms C_i.

Die Hybridisierung sp ^{α} ergibt sich dann aus Gleichung 7^[125]:

$$\alpha(i) = \frac{1}{s(i)} - 1$$

Gleichung 7: Berechnung der Hybridisierung des Kohlenstoffatoms C_i.

Für das Kohlenstoffatom C(5) (in der Gleichung C_j) ergibt sich der s-Charakter aus Gleichung 8^[125].

$$s(j) = \frac{{}^1J({}^{13}\text{C}_i - {}^{13}\text{C}_j)}{550 \cdot s_i}$$

Gleichung 8: Berechnung des s-Charakters des Kohlenstoffatoms C_j.

Die Hybridisierung lässt sich analog zur Gleichung 7 auch für C_j bestimmen. Für die Sydnone ergibt sich damit zunächst ein überraschendes Bild, wie Tabelle 7 zeigt.

	$^1J(\text{HC})$	$^1J(\text{CC})$	$s(\text{C}(4))$	$s(\text{C}(5))$	$\alpha(\text{C}(4))$	$\alpha(\text{C}(5))$	
Sydnon							
1	211.56	88.60	42.3%	38.1%	1.36	1.63	
13	208.68	85.95	41.7%	37.4%	1.40	1.67	
21	208.32	87.55	41.7%	38.2%	1.40	1.62	
22	208.88	87.89	41.8%	38.2%	1.39	1.61	
23	208.68	88.28	41.7%	38.5%	1.40	1.60	
17	208.20	87.35	41.6%	38.1%	1.40	1.62	
54[†]	221.28	90.00 [*]	44.3%	37.0%	1.26	1.70	
18	208.36	88.06	41.7%	38.4%	1.40	1.60	
25	208.84	87.89	41.8%	38.3%	1.39	1.61	
26	207.96	87.80	41.6%	38.4%	1.40	1.61	
20	206.00	87.46	41.2%	38.6%	1.43	1.59	
14	208.88	88.01	41.8%	38.3%	1.39	1.61	
73	219.72	75.37	43.9%	31.2%	1.28	2.21	
74*	222.30	69.45	44.5%	28.4%	1.25	2.52	

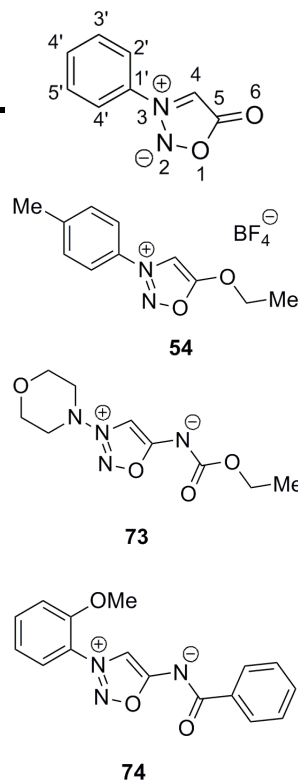


Tabelle 7: Ergebnisse der experimentellen Bestimmung der Hybridisierung von C(4) und C(5). Vermessen in DMSO, d_6 mit 600 MHz Protonenfrequenz bei 300 K. *: Hier war nur die sichere Bestimmung einer Seite der $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ -Kopplung am Carbonylkohlenstoffatom möglich. Im Normalfall wurde über das Mittelsignal (eigentliches ^{13}C -Signal) hinaus die Kopplungskonstante bestimmt. Ferner konnte keine sichere Detektion der Kopplungskonstante am C(4)-Kohlenstoffatom vorgenommen werden. †: Hier war das Lösemittel MeCN, d_3 , da in DMSO, d_6 eine Reaktion des Moleküls – vermutlich BF_4^- – mit dem Solvens eintrat. ‡: Es konnte nur ein Signalsatz (für das Carbonylkohlenstoffatom) detektiert werden.

Die $^1J(\text{HC})$ -Kopplungen betragen bei allen vermessenen Sydnonen mehr als 200 Hz, was für einen großen s-Charakter des C(4)-Kohlenstoffatoms spricht. Tatsächlich beträgt der s-Charakter in allen Fällen auch etwa 42%, was formal einem $\text{sp}^{1.4}$ -Kohlenstoffatom entspricht. Für das C(5)-Kohlenstoffatom beträgt der s-Charakter hingegen etwa 38%, was einem $\text{sp}^{1.6}$ -Kohlenstoffatom entspricht und für ein Carbonylkohlenstoffatom im Bereich des Normalen liegt, wie Referenzmessungen (s. unten) zeigen. Für das *N*-(4'-Methylphenyl)-*O*-ethylsydnon (**54**) zeigt sich, trotz des nur einfach vorhandenen Datensatzes, beim C(4)-Kohlenstoffatom mit 44.3% s-Charakter eine starke Ähnlichkeit zu den Sydnonimininen. Das C(5)-Kohlenstoffatom weist einen s-Orbitalanteil von 37.0% auf und zeigt damit erwartungsgemäß einen höheren Hybridisierungsgang als die nicht alkylierten Sydnone. Nichtsdestotrotz verhalten sich die alkylierten Sydnone nicht wie „echte“ Ether (s. Kapitel 4).

Um zu überprüfen, ob die Methode eine Berechtigung zur Anwendung hat, wurden einige weitere Verbindungen untersucht.

Zunächst wurde überprüft, inwieweit die Methode auf Heterozyklen anwendbar ist. Hierzu wurden die folgenden Verbindungen vermessen.

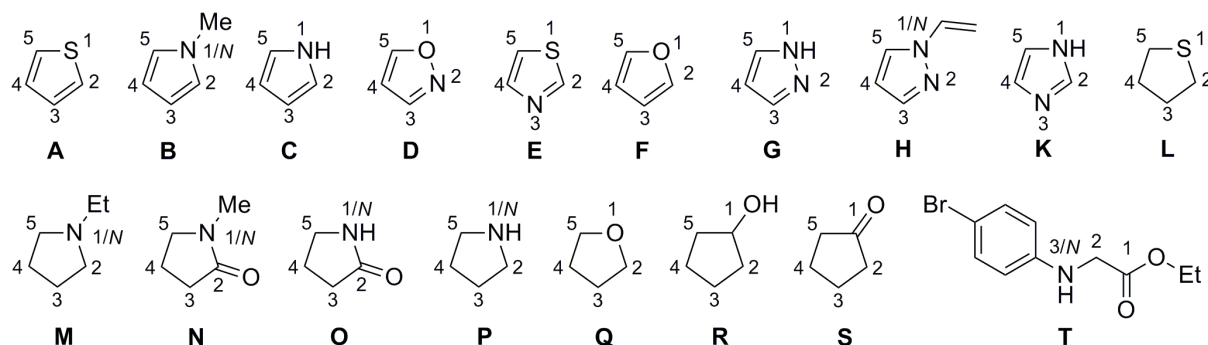


Abbildung 24: Nummerierung der beschriebenen Heterozyklen A-T.

In der nachfolgenden Tabelle stellen i und j zwei über eine π - oder σ -Bindung verbundene benachbarte Kohlenstoffatome dar.

	$^1J(\text{HC})$	$^1J(\text{CC})$	$s(i)$	$s(j)$	$\alpha(i)$	$\alpha(j)$
Verbindung						
Thiophen (A)	167.46	62.25	33.5%	33.8%	1.99	1.96
N-Methylpyrrol (B)	182.64	66.30	36.5%	33.0%	1.74	2.03
Pyrrol (HC2/HC5 und C2–C3) (C)	184.36	65.60	36.9%	32.3%	1.71	2.09
Pyrrol (HC3/HC4) (C)	170.20		34.0%		1.94	
Isoxazol (HC3) (D)	187.24		37.4%		1.67	
Isoxazol (HC4) (D)	183.64		36.7%		1.72	
Isoxazol (HC5) (D)	202.08		40.4%		1.47	
Thiazol (HC2) (E)	211.36		42.3%		1.37	
Thiazol (HC4) (E)	187.32		37.5%		1.67	
Thiazol (HC5) (E)	189.32		37.9%		1.64	
Furan (HC2 und C2–C3) (F)	174.80	69.10	35.0%	35.9%	1.86	1.78
Pyrazol (HC4) (G)	176.80		35.4%		1.83	
Pyrazol (HC3/5) (G)	185.46		37.1%		1.70	
N-Vinylpyrazol (HC3) (H)	188.24	66.20	37.6%	32.0%	1.66	2.13
Imidazol (HC2) (K)	205.52		41.1%		1.43	
Imidazol (HC4/5) (K)	188.56		37.7%		1.65	
Tetrahydrothiophen (HC2) (L)	142.04		28.4%		2.52	
Tetrahydrothiophen (HC3) (L)	131.68		26.3%		2.80	

Fortsetzung Tabelle 8						
<i>N</i> -Ethylpyrrolidin (HC2) (M)	131.36		26.3%		2.81	
<i>N</i> -Ethylpyrrolidin (HC3) (M)	130.96		26.2%		2.82	
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidinon (HC3 und C2–C-3) (N)	132.24	47.60	26.4%	32.7%	2.78	2.06
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidinon (HC4) (N)	139.00		27.8%		2.60	
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidinon (HC5) (N)	141.52		28.3%		2.53	
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidinon (CH ₃) (N)	137.68		27.5%		2.63	
2-Pyrrolidinon (HC3) (O)	130.02	46.26	26.0%	32.3%	2.85	2.09
2-Pyrrolidinon (HC4) (O)	131.14		26.2%		2.81	
2-Pyrrolidinon (HC5) (O)	141.53		28.3%		2.53	
Pyrrolidin (HC2) (P)	137.20		27.4%		2.64	
Pyrrolidin (HC3) (P)	130.80		26.2%		2.82	
Tetrahydrofuran (HC2) (Q)	145.44		29.1%		2.44	
Tetrahydrofuran (HC3) (Q)	158.40		31.7%		2.16	
Cyclopentanol (HC1) (R)	182.00		36.4%		1.75	
Cyclopentanon (H ₂ C2 und C1–C2) (S)	127.49	45.30	25.5%	32.3%	2.92	2.10
Cyclopentanon (H ₂ C3) (S)	129.02		25.8%		2.88	
<i>N</i> -(4'-Bromphenyl)glycin-ethylester (H ₂ C2 und C1–C2) (T)	137.28	59.51	27.5%	39.4%	2.64	1.54

Tabelle 8: Vergleichsmessungen zur Validierung der Bestimmungsmethode der Hybridisierung.

Die Validierungsmessungen zeigen sehr gut, dass die Methode auch auf Heterozyklen angewendet werden kann. Es zeigt sich aber auch eine gewisse Schwierigkeit gerade im Hinblick auf Kohlenstoffatome in direkter Nachbarschaft zu bspw. Stickstoffatomen mit hoher Ladungsdichte und großer Elektronegativität, wie die Beispiele der Methingruppen von Isoxazol (**D**) Thiazol (**E**) und Imidazol (**K**) verdeutlichen. Hier wird die Hybridisierung tendenziell zu niedrig eingeschätzt, so dass dabei formal sp-hybridisierte Kohlenstoffatome vorlägen. Aus Röntgenstrukturanalysen^[166] ist allerdings hinlänglich bekannt, dass hier keine „gebogenen Allene“ vorliegen. Es handelt sich vielmehr um eine, schon in der Vergangenheit diskutierte Schwäche der Methode, die jedoch auch mit veränderten Rechenverfahren nicht zu nennenswert anderen Ergebnissen führt^[167].

An dieser Stelle kommt die, in gewissen Teilen unzulängliche, LEWIS-Valenzstrichformel ins Spiel. Für die allermeisten Anwendungen stehen mit Schreibweise nach LEWIS und der Theorie der Resonanzstrukturen sehr brauchbare Methoden zur Verfügung, die leicht nachvollziehbare Visualisierungen komplexerer Zusammenhänge darstellen. Auf Sydnone

(oder allgemeiner Mesoionen) lässt sich diese Schreibweise jedoch nicht so ohne weiteres anwenden. Sicherlich ist es möglich, die einzelnen Resonanzstrukturen (s. Schema 1) im Geiste zu überlagern, jedoch ergibt sich dabei ohne eine Gewichtung der einzelnen Strukturen ein falsches Bild der Ladungsverteilung. Durch NBO-Analysen^{xvi} konnte für Sydnone, *O*-Ethylsydnone und Sydnonimine gezeigt werden, dass keineswegs eine verminderte Elektronendichte am Stickstoffatom N(3) vorherrscht. Vielmehr ist die Ladungsdichte hier vergleichsweise hoch und wurde meist mit -0.12 bis -0.14 berechnet. Das Stickstoffatom N(2) weist mit +0.05 bis +0.07 hingegen eine deutliche Ladungsverminderung auf. Das Kohlenstoffatom C(4) verfügt in den Fällen C(4)-unsubstituierter Sydnone mit -0.22 über eine vergleichsweise hohe Ladungsdichte. Das Carbonylkohlenstoffatom C(5) zeigt mit +0.67 bis +0.68 eine große positive Polarisierung, wie es für Carbonylkohlenstoffatome erwartet werden kann. Demgegenüber ist das exozyklische Sauerstoffatom O(6) mit -0.58 bis -0.59 stark negativ polarisiert.

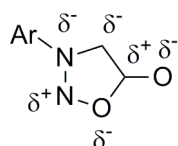


Abbildung 25: Verinfachtes Bild der Ladungsverteilung im Sydnonheterozyklus nach den Ergebnissen der NBO-Analyse.

¹⁷O-NMR-Messungen zeigten für die Sauerstoffatome O(1) und O(6) eine Verschiebung von 241.1 ppm bzw. 386.0 ppm. Bei Furan beträgt die Verschiebung für das Sauerstoffatom 241.2 ppm. Um die Verwandtschaft mit anderen Lactonen zu untersuchen, wurden einige Vergleichsmessungen angestellt.

^{xvi} In dieser Arbeit werden, wenn möglich, nur NP-Analysen zur Bestimmung der Elektronendichte verwendet, da hier kaum Abhängigkeiten vom Basissatz auftreten. Dadurch dass Orbitale im Rahmen der NBO-Analyse (*Natural-Bond-Orbitals*)^[168] entweder als kernnah, bindend, antibindend oder als freie Elektronenpaare klassifiziert werden und zur Bestimmung der Elektronendichte an einem Atom über diese Bereiche integriert wird, ist eine bessere Abschätzung möglich^[169]. Die Ladungsverteilung ist hier oft besser abgebildet, als dies beispielsweise beim ESP (*Electro-Static-Potential*) der Fall ist, polare Atome oder -gruppen werden dort ferner oft nur unzureichend in die Rechnung mit eingeschlossen^[170].

	Verschiebung O(1) [ppm]	Verschiebung O(2) [ppm]
Verbindung		
1	241.1	386.0
Furan	241.2	-
Cyclobutanon	-	552.9
Cyclopentanon		548.0
Cycloheptanon		569.4
Cyclooctanon		571.9
<u>Mischung:</u>		
Aceton	-	576.7
Cyclopentanon	-	550.4
Cyclohexanon	-	563.7
γ -Butyrolacton	182.8	341.8
δ -Valerolacton	169.0	367.1
ϵ -Caprolacton	178.0	378.4
γ -Butyrolactam	-	295.7

Tabelle 9: Ergebnisse der ^{17}O -NMR-Messungen. Alle Messungen wurden gegen DMSO-d_6 bei 15.8 ppm referenziert.

Auf den ersten Blick erscheint die Zuordnung der Signale von **1** eindeutig zu sein. O(1) zeigt eine Verschiebung, wie sie für das Sauerstoffatom im Furan typisch ist. O(6) zeigt eine eher carbonylähnliche Verschiebung, wie sie in Lactonen auftritt. Die Veröffentlichungen von NGUYÊN und KINTZINGER^[171], TANAKA und YOKOI^[172], sowie DAHN und UNG-TRUONG^[173] zeigten jedoch, dass bei dieser Zuordnung Vorsicht geboten ist. Im Sydnon scheint die Abschirmung des exozyklischen Sauerstoffatoms O(6) größer zu sein, als die des innerzyklischen O(1)-Atoms. Die Elektronendichte am O(1)-Atom ist demnach größer, als die am O(6)-Atom. Diese Feststellung wird durch die XPS-Messungen von BARBER *et al.* untermauert, die für das O(1)-Atom eine vergleichsweise große π -Elektronendichte messen konnten^[119]. Dies spricht ebenfalls dafür, dass, wie BARBER *et al.* anmerken, das O(1)-Atom nur sehr wenig an einer möglichen Konjugation N(2)-N(3)-C(4)-C(5)-O(6) beteiligt ist.

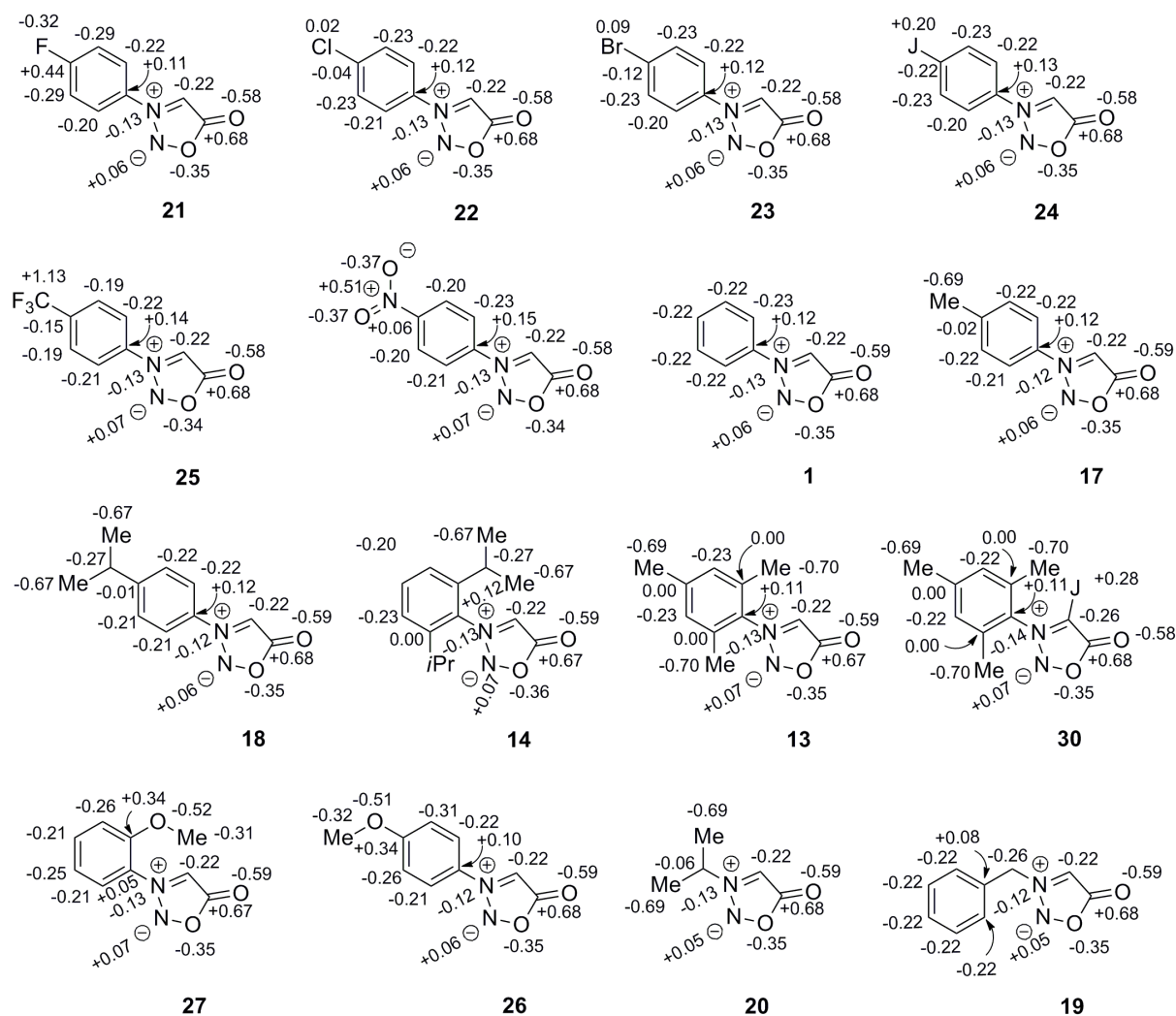


Abbildung 26: Elektronendichteverteilung in einigen Sydnonen aus einer Natural-Population-Analyse (NPA).^{xvii}

Die Substituenten am Stickstoffatom N(3) haben, wie Abbildung 26 sehr deutlich zeigt, keinen großen Einfluss auf die Elektronenverteilung im Heterozyklus. Eine einfache Beschreibung durch die Lewis-Schreibweise ist somit nicht möglich, auch eine Delokalisation der Ladungen ist nicht wahrscheinlich, wie in Kapitel 7 noch gezeigt werden wird. Aus diesem Grunde wird in dieser Arbeit zumeist eine Darstellung wie bspw. in Schema 18 verwendet.

Um das Bild, welches sich bei der oben gemachten Betrachtung ergibt, zu erweitern, sollen auch *O*-Ethylsydnon und Sydnonimine, sowie morpholinsubstituierte Sydnone mit einbezogen werden:

^{xvii} B3LYP / LACVP*

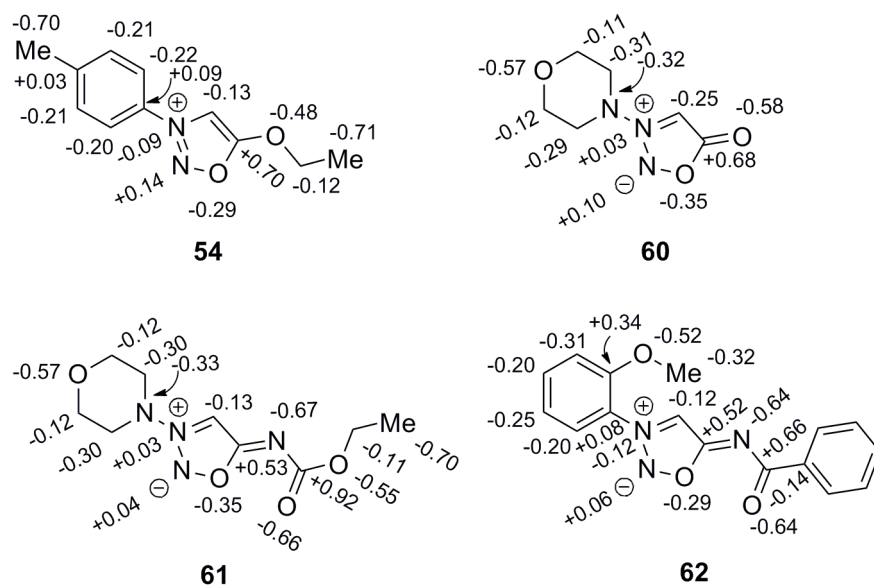


Abbildung 27: Erweiterte NPA-Betrachtungen. Das Gegenion (BF_4^-) des *O*-Ethylsydnons **54** wurde nicht in die Betrachtung mit einbezogen.

Im Fall der Sydnonimine und des *O*-Ethylsydnons fällt sofort die verminderte Ladungsdichte am Kohlenstoffatom C(4) im Vergleich mit den Sydnonen aus Abbildung 26 auf. Wenn bei den Sydnonen, *O*-Ethylsydnonen und Sydnoniminen normalerweise auch das Stickstoffatom N(3) eine Ladungsdichte im Bereich um -0.1 aufweist, so ist dies bei morpholinsubstituierten Sydnonen nicht der Fall. Hier werden beide Stickstoffatome positiviert und das C(4)-Atom (im Falle von **60**) bzw. das exozyklische Stickstoffatom (im Falle von Molsidomin) mit einer erhöhten Ladungsdichte versehen.

7 Carbonyl – Ja oder Nein?

Ein Vergleich der Ladungsdichten des 1-Propenolatanions (**63**), des Enols (**64**), des *N,N'*-Dimethyl-imidazoliumkations (**65**), des *N*-Methylpyrazols (**66**), des *N*-(4'-Bromphenyl)-glycin-ethylesters (**67**) und des *N*-Nitroso-*N*-(4'-bromphenyl)glycin-ethylesters (**68**) mit den untersuchten Sydnonsystemen (s. Kapitel 6) zeigt folgendes Bild:

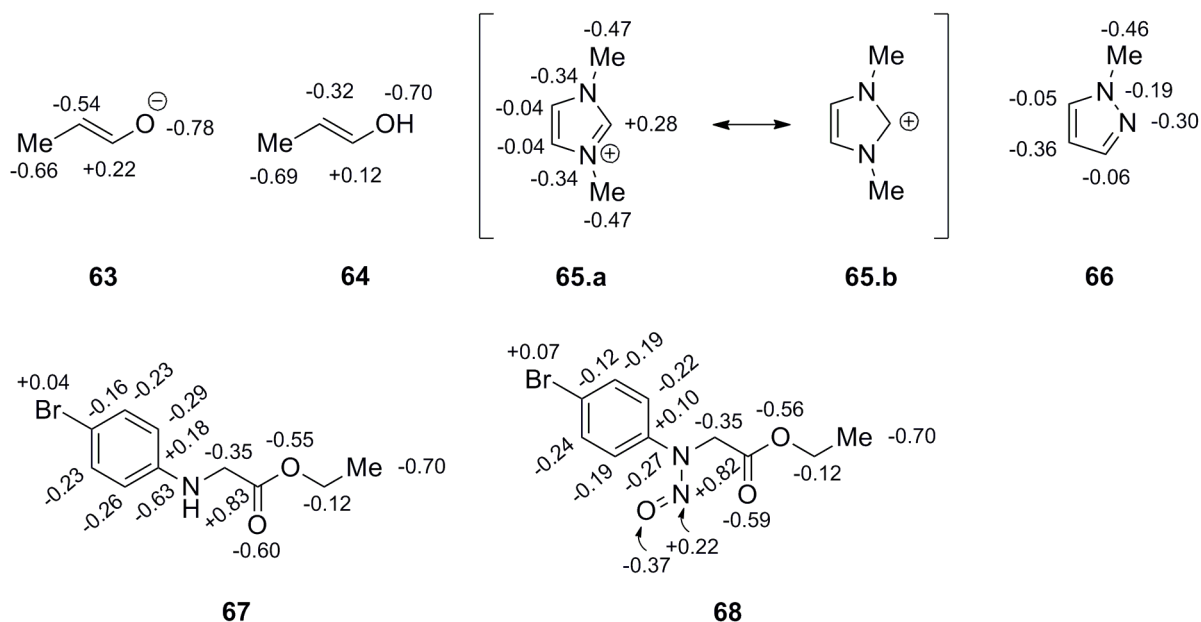


Abbildung 28: Vergleichsverbindungen mit ihren Ladungen (NPA mit LACVP* / B3LYP).

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der NPA-Rechnungen für die Sydnone fällt die relativ große positive Ladung am Kohlenstoffatom C(5) auf, die für alle betrachteten Sydnone bei +0.67 bis +0.68 liegt. Bei Estern wie dem *N*-(4'-Bromphenyl)glycin-ethylester (**67**) liegt die Ladungsdichte am Carbonylkohlenstoffatom bei +0.83. Wird eine Nitrosogruppe am Amin-Stickstoffatom eingeführt, so verringert sich der Wert leicht auf +0.82. Die Elektronendichte am Aminstickstoffatom der Nitrosamineinheit wird hingegen von -0.63 auf -0.27 stark verringert. Das Einfügen der Nitrosogruppe hat in diesem Fall auch einen Einfluss auf den Phenylring, in dem sich die Ladungsdichte in der Summe verringert, was auf die Konjugationsmöglichkeiten zwischen dem Ring und der Nitrosamingruppe zurückzuführen ist. Die Ähnlichkeiten zum Sydnon sind hier aber dennoch groß – starke Positivierung des Carbonylkohlenstoffatoms, starke Negativierung des exozyklischen Sauerstoffatoms, weniger große Elektronendichte auf dem Nitrososauerstoffatom, Positivierung des Nitrosaminstickstoffatoms bei moderater Elektronendichte am Aminstickstoffatom. Wird der Mechanismus zur Sydnonsynthese (s. Schema 6) betrachtet, dann fällt auf, dass genau diese Atome auch im Sydnon zugegen sind. Die nicht konjugierte und nicht zyklische Struktur **68** kann aus der Sicht der Elektronenverteilung, wie sie aus DFT-Rechnungen zugänglich ist, als eine den Sydnonen sehr ähnliche Verbindung aufgefasst werden.

Liegt ein Enolat wie **63** vor, so verringert sich die so bestimmte Elektronendichte am Alkoholatkohlenstoffatom, was mit +0.22 (**63**) im Vergleich zu +0.12 (**64**) sehr deutlich wird. Die Elektronendichte am α -Kohlenstoffatom erhöht sich. Diese Phänomene sind schon lange

bekannt und haben den Eingang in diverse Lehrbücher^[124,174] gefunden. Nichtsdestotrotz scheint es geboten, diese leicht nachvollziehbaren Phänomene einmal mit Zahlen zu untermauern. Im Falle des Enolates **63** lässt sich die Zunahme der Elektronendichte am α -Kohlenstoffatom zudem in einer drastischen Vergrößerung des AO-Koeffizienten im HOMO erkennen.

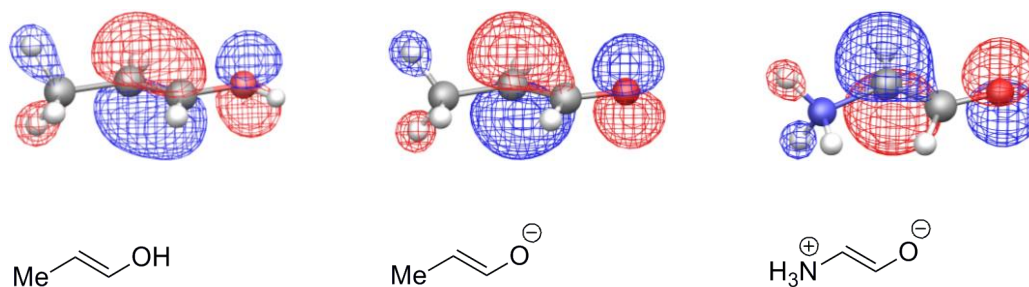


Abbildung 29: Atomorbitalkoeffizienten an einem Enol (links), einem Enolat (mittig), sowie einem Betain (rechts).

Wird das Sydnon wie in Abbildung 30 über ein konjugiertes, mesomeres Betain beschrieben, so bedeutet dies das Vorliegen des Strukturinkrementes eines Enolates, wie das oben gezeigte. Das HOMO des Sydnons zeigt tatsächlich einen großen Koeffizienten auf dem C(4)-Kohlenstoffatom, eine Knotenebene auf dem Stickstoffatom N(3) und einen sehr kleinen Koeffizienten auf dem Kohlenstoffatom C(5), sowie auf dem exozyklischen Sauerstoffatom O(6).

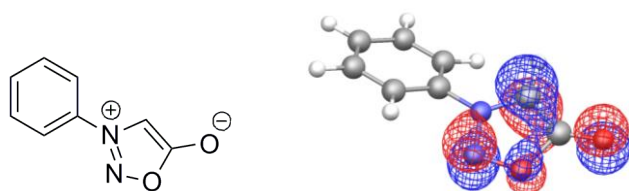


Abbildung 30: Beschreibung des Sydnons über ein konjugiertes mesomeres Betain (links) und das HOMO des *N*-Phenylsydnons (**1**, rechts).

Diese Beschreibung lässt sich allerdings nicht mit den Ergebnissen der NP-Analyse in Einklang bringen, nach der sowohl eine große positive Partialladung am Kohlenstoffatom C(5), als auch eine negative Partialladung am Stickstoffatom N(3) vorhanden ist. Ein Alkoholatsauerstoffatom (O(6)) weist zudem, wie für das Enolat gezeigt, eine erheblich größere negative Partialladung auf, als dies bei Sydnonen unter den gleichen Voraussetzungen ermittelt wurde.

Es bleibt aber anzumerken, dass das MO-Schema der Sydnone – speziell im Bereich C(4), C(5) und O(6) – dem der Enolate ähnelt. Dies kann auf den ersten Blick dazu verleiten beide Systeme im Hinblick auf die Orbitalschemata miteinander zu vergleichen. Die Schwierigkeit besteht aber darin, dass bei Ringsystemen keine stehende lineare Welle, sondern eine stehende cirkulare Welle betrachtet wird. Das MO muss zudem als Ganzes, also mit den Koeffizienten auf dem O(1), N(2) und N(3), sowie denen am und im Substituenten, betrachtet werden. Die alleinige Fokussierung auf das HOMO des Sydnon greift also bei der Überlegung zur Natur der C(5)–O(6)-Bindung zu kurz. Hier ist die NBO-Analyse ein Werkzeug, welches eher geeignet erscheint.

Kohlenstoffatome zwischen zwei Stickstoffatomen erfahren durch den starken Elektronenzug der benachbarten Stickstoffatome eine starke Verarmung an Elektronen. Dies ist gut am Beispiel des *N,N'*-Dimethylimidazols (**65**) in Abbildung 28 zu erkennen, wo das Kohlenstoffatom C(2) mit einer Ladung von +0.28 stark an Elektronen verarmt ist. Das Beispiel des *N*-Methylpyrazols (**66**) zeigt, wie sich der Effekt des Elektronenzugs auswirkt, wenn lediglich ein Stickstoffatom in direkter Nachbarschaft zu einem Kohlenstoffatom lokalisiert ist. Die Ladung sinkt im Vergleich zum Kohlenstoffatom C(4) um etwa 0.3.

Neben den Rechnungen zur Elektronenverteilung in Sydnonen wurden auch umfangreiche NMR-Experimente, insbesondere auch zur ^{15}N -Kopplung durchgeführt (s. Kapitel 9). Hierbei zeigte sich insbesondere für das Stickstoffatom N(3) eine erhöhte Ladungsdichte, was sich in einer größeren Hochfeldverschiebung (Entschirmung) des $^{15}\text{N}(3)$ -Kernes bemerkbar macht. Dies untermauert die NPA-Werte aus den DFT-Rechnungen ebenso wie die Tieffeldverschiebung (Abschirmung) der $^{15}\text{N}(2)$ -Kerne, hervorgerufen durch eine verminderte Elektronendichte.

Ein weiterer Beleg für die tatsächliche Existenz der Carbonylgruppe in Sydnonen ist die Tieffeldverschiebung des Kohlenstoffatoms C(5) im ^{13}C -NMR-Spektrum. Diese Verschiebung liegt im Mittel bei etwa 168.5 ppm; lediglich das *N*-(4'-Jodphenyl)sydnon (**24**) zeigt mit 169.7 ppm eine etwas größere Tieffeldverschiebung. Diese Verschiebungen sprechen eher für ein Carbonylkohlenstoffatom, denn für ein Enolatkohlenstoffatom, da die Verschiebungen für Enolate oft im Bereich von 190 ppm liegen wie RABAN und HARITOS beschrieben haben^[175]. Hierbei scheint aber die Größe und Art des Gegenions und die Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken eine große Rolle zu spielen, was KOLONKO

und REICH zeigen konnten^[176], die mit „Schwesingers Base“^[177] das Enolat erzeugten und Verschiebungen um 173 ppm für das Enolatkohlenstoffatom detektierten.

Im November 2014 publizierten LAVIGNE *et al.* einen Artikel über den NHC-Kupferkomplex **69** mit einem formal konjugierten negativ geladenen Rückgrat^[178].

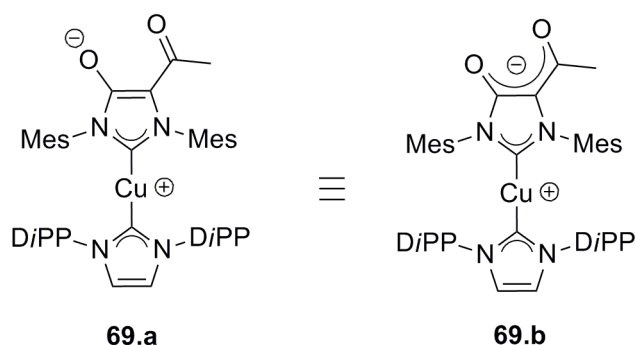


Abbildung 31: NHC-Komplex mit einem formal durchgängig konjugierten negativ geladenen Rückgrat^[178].

Die NP-Analyse hierzu ergab für die Rückgratatomte keine übermäßig homogene Verteilung der Ladungen. Das Carbonylkohlenstoffatom weist mit +0.50 eine vergleichsweise geringe Positivierung auf, während das Enolat-Kohlenstoffatom im Ring eine Partialladung von +0.60 besitzt. Da das mittlere Kohlenstoffatom nach der NP-Analyse eine Ladung von -0.13 zeigt, steht zu vermuten, dass es sich tatsächlich um eine weitestgehend delokalisierte Ladung handelt. Für diese Annahme sprechen die nahezu gleich großen Partialladungen an den Sauerstoffatomen (-0.67 und -0.63). Dagegen spricht der Unterschied in den Bindungslängen der Carbonylgruppen.

Da der Komplex auch röntgenspektroskopisch als Einkristall untersucht werden konnte, stehen die Bindungslängen des Komplexes für einen Vergleich zur Verfügung.

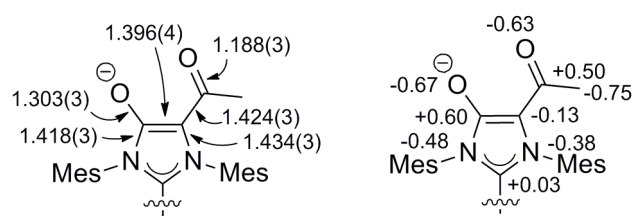


Abbildung 32: Herauspräpariertes Rückgrat des Komplexes **69** mit den Bindungslängen des Rückgrades nach LAVIGNE *et al.*^[178] (links) und den NPA-Ergebnissen einer DFT-Rechnung (rechts) ausgehend von dieser Kristallstrukturanalyse.

Gut zu erkennen ist im Komplex **69**, wie groß die für Enole typische Bindungslänge $\text{O}-\text{C}$ (1.303(3) Å) im Vergleich zur für Ketone typischen $\text{O}=\text{C}$ -Bindung (1.188(3) Å) ist. Die

Bindungen zwischen dem C(4)- und C(5)-Kohlenstoffatom und zwischen dem C(5)- und dem Carbonylkohlenstoffatom sind mit etwa 1.396(4) Å bzw. 1.424(3) Å deutlich länger als die Erstgenannten, jedoch nicht gleich lang, wie es bei einer vollständigen Delokalisation zu erwarten wäre. Die Heterogenität der Bindungslängen legt den Schluss nahe, dass keine vollständige Konjugation über das gesamte anionische Rückgrat vorherrscht. In der nachfolgenden Abbildung sind zwei Beispiele für eine moderate (**A**) und eine sehr gute Konjugation (**B**) aufgeführt. Der Komplex **A** zeigt bereits eine Nivellierung der Bindungslängen zwischen dem Enolat- und dem Carbonylteil des Moleküls. Im Komplex **B** sind sowohl die Bindungslängen der formaligen Carbonylgruppe, als auch die Bindungslängen der formaligen Enolatgruppe nahezu gleich. Diese Angleichung der Bindungslängen ist im Komplex **69** nicht zu beobachten. Aus diesem Grund ist der Komplex **69** eine geeignete Verbindung, um beide Eigenschaften (die einer Enolat- und die einer Carbonylgruppe) in einem Molekül zu untersuchen.

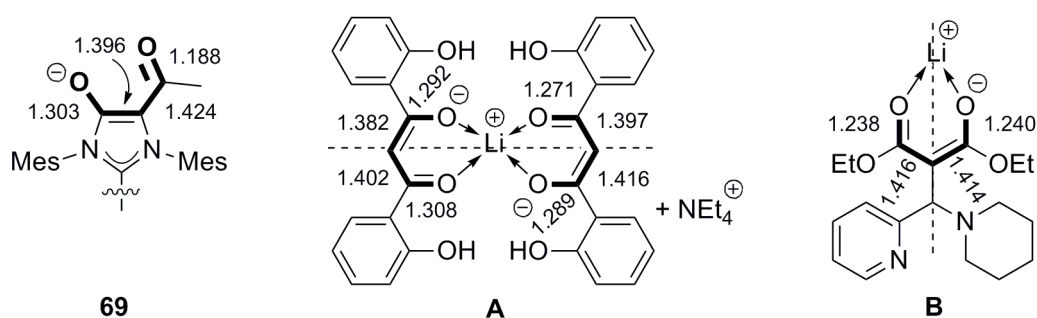


Abbildung 33: Hervorgehobenes anionisches Rückgrat des Komplexes **69** (links). Ein vergleichsweise gut konjugierter Komplex **A** (mittig) nach TEIXIDOR *et al.*^[179] und ein sehr gut konjugierter Komplex **B** (rechts) nach KOCH *et al.*^[180].

Die Verschiebungen des Enolat- und Carbonylkohlenstoffatoms (eines Ketonkohlenstoffatoms), die nach LAVIGNE *et al.* für **69** $\delta_{\text{CO}^-} = 161.3$, $\delta_{\text{C=O}} = 180.7$ (gemessen mit 100.5 MHz in CDCl_3) betragen, untermauern dies.

Über den Weg der chemischen Verschiebung des Sydnon-C(5)-Kohlenstoffatoms alleine ist eine eindeutige und zweifelsfreie Aussage über die Natur dieser Bindung nicht möglich, wie gezeigt werden konnte.

Die Bindungslängen hingegen vermitteln einen deutlicheren Eindruck des Bindungscharakters. Während in LAVIGNES Komplex die Enolat-Sauerstoff-Kohlenstoffbindung 1.303(3) Å und die Keton-Sauerstoff-Kohlenstoffbindung 1.188(3) Å lang ist, beträgt die entsprechende Bindungslänge in Sydnonen meist etwa 1.20 Å, was

deutlich für eine Carbonylbindung spricht^[117]. Interessant ist die Betrachtung von Sydnonen, die neben der C(5)=O(6)-Bindung noch über eine weitere, „klassische“ Carbonylgruppe in einer Seitenkette verfügen.

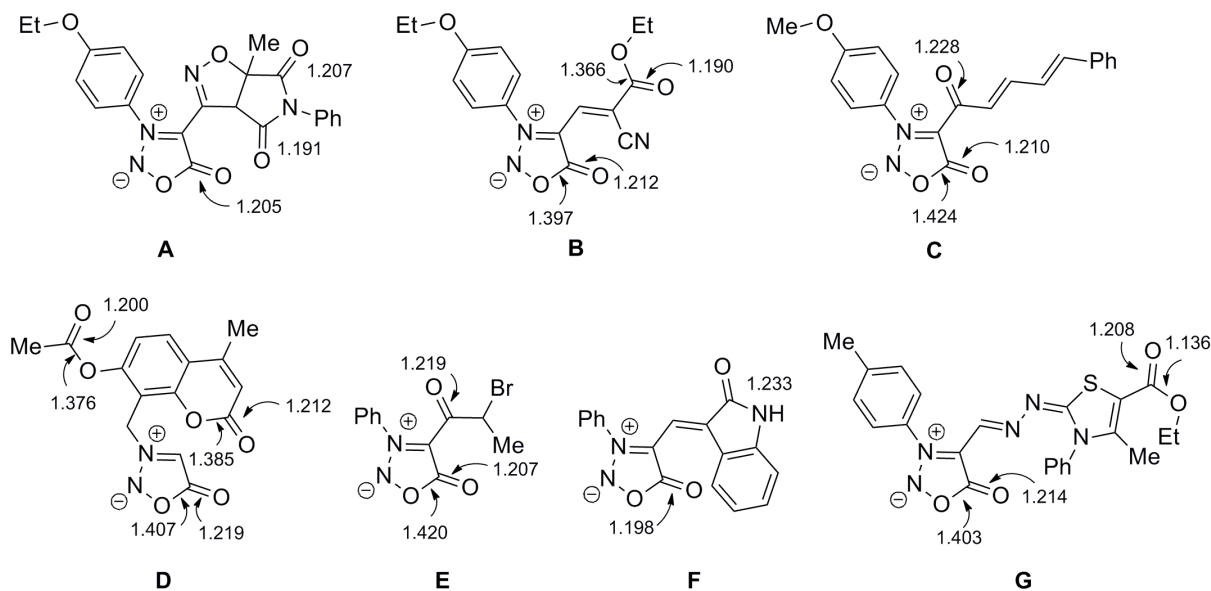


Abbildung 34: Vergleich von Bindungslängen. Bei allen Verbindungen ist $R \leq 0.07$

Die Bindungslänge im Imidteil von **A**^[181] ist der C(5)=O(6)-Bindung vergleichbar. Etwas verlängert ist sie in **B**^[182], jedoch befindet sie sich immer noch im Rahmen normaler Carbonylbindungsängen; die Bindungslänge O(1)–C(5) ist hier mit 1.397 Å sogar noch etwas größer, als dies beim offenkettigen Ester der Fall ist. Die Ketogruppe in **C**^[183] weist, wohl auch wegen der vielfältigen Konjugationsmöglichkeiten, eine Bindungslänge von 1.228 Å auf und ist damit um 1.8 pm länger, als die C(5)=O(6)-Bindung im Heterozyklus (1.210 Å). Im Sydnon **D**^[184] ist die Länge der C(5)=O(6)-Bindung (1.219 Å) ebenfalls mit den beiden Carbonylbindungsängen (1.200 Å und 1.212 Å) vergleichbar und identisch mit der des *N*-Mesitylsydnon (13), das einen Konjugationsbruch (wie **D**) aufweist. Die Ketogruppe in **E**^[185] weist ebenfalls eine Bindungslänge von 1.219 Å auf. Sogar noch etwas länger ist die Carbonylbindung im Lactamteil von **F**^[182] mit 1.233 Å. Auch das Sydnon **G**^[186] zeigt mit 1.208 Å eine Bindungslänge des Carbonylkohlenstoffatoms des Esters, die etwas größer ist, als die der C(5)=O(6)-Bindung in den meisten Sydnonen. Die Bindungslänge der O(1)–C(5)-Bindungen beträgt zumeist etwa 1.42 Å und ist damit geringfügig kürzer als bei δ -Lactonen (1.46 Å). Dies kann auf die relativ große Ungleichverteilung der Elektronen im Ring zurückgeführt werden (s. Kapitel 3, 6 und 9). Bei der C(5)=O(6)-Bindung handelt es sich

nach den Daten der Röntgenbeugung am Einkristall um eine Carbonylbindung. Diese wird auch durch die Substitution mit Jod nicht beeinflusst, wie in Kapitel 3 zu sehen ist.

Die Lage der Bande im IR-Spektrum ist mit 1758 cm^{-1} sehr charakteristisch für die Carbonylstreckschwingung eines Lactones^[147]; die berechnete Lage der Schwingungsbande (nicht korrigiert) passt sehr gut hierzu. Eine mögliche Erklärung für die sehr breite Carbonylbande kann die Fermi-Resonanz sein, die bei α,β -ungesättigten γ -Lactonen zu einer Signaldopplung führt^[147]. Im Raman-Spektrum ist die Carbonylbande bei 1730 cm^{-1} deutlicher wiedergegeben.

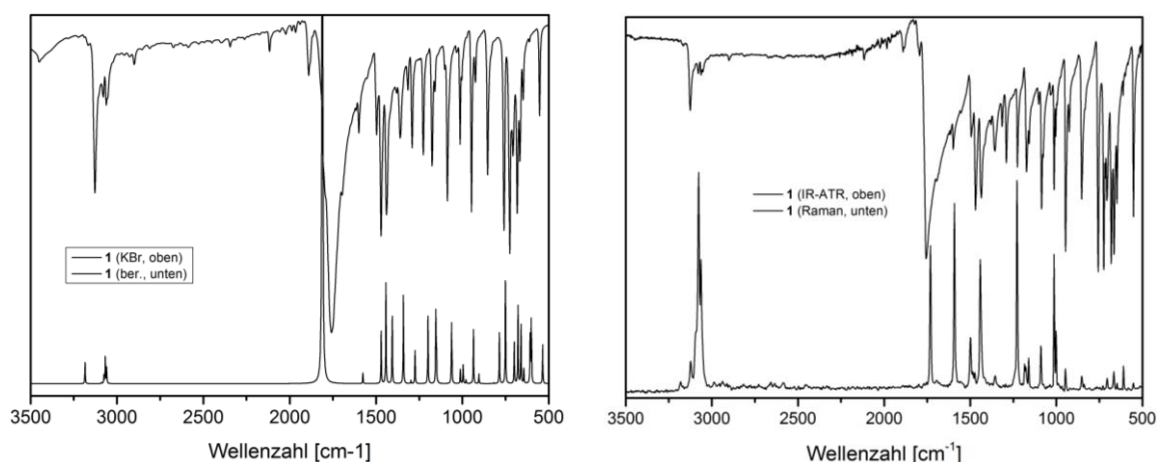


Abbildung 35: Links: Gemessenes (oben) und berechnetes^[187] (unten) IR-Spektrum des *N*-Phenylsydnons (**1**); rechts: Betrachtung des *N*-Phenylsydnons (**1**) mittels IR-ATR- (oben) und Raman-Spektroskopie (unten).

8 Selen

2013 berichteten GANTER *et al.* über die Möglichkeit die π -Akzeptoreigenschaften *N*-heterozyklischer Carbene mit Hilfe der chemischen Verschiebung des ^{77}Se -Kernes NMR-spektroskopisch zu bestimmen^[188]. Sie bezogen sich dabei auf eine Arbeit von BERTRAND *et al.*, die mit *P,P*-Dichlorphenylphosphin diese Bindungseigenschaften über den Phosphorkern ^{31}P -NMR-spektroskopisch zu detektieren versuchten^[189].

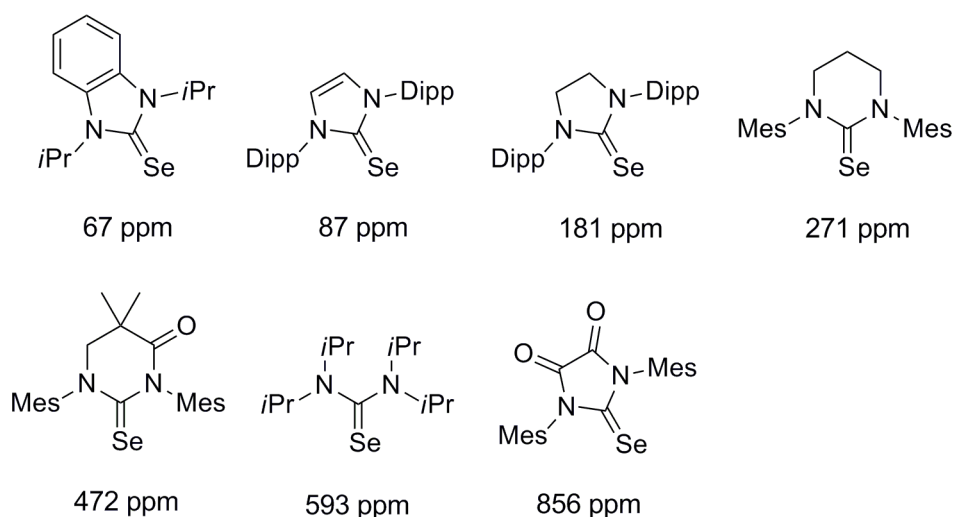
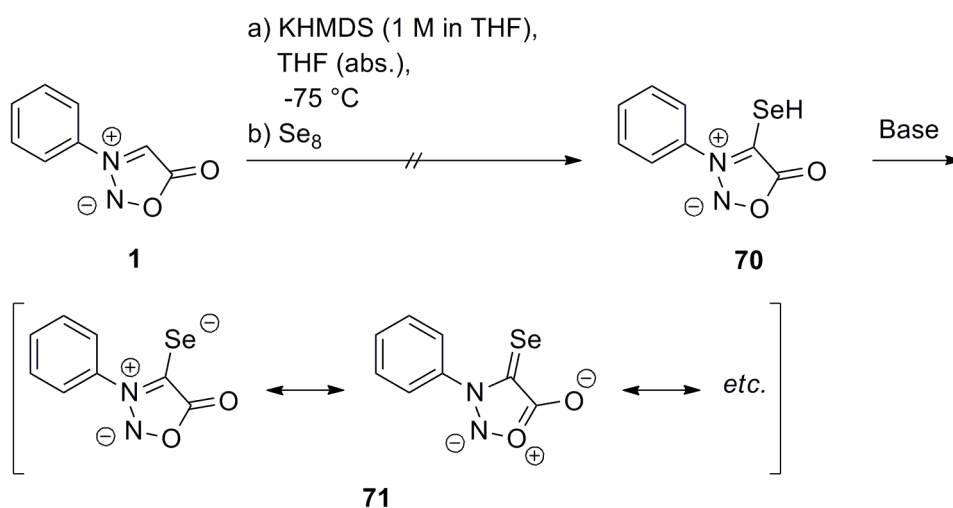


Abbildung 36: Verschiedene, mit Selen abgefangene Carbene zur Bestimmung der π -Akzeptoreigenschaften^[188].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, diese Experimente auf Sydnone zu übertragen.

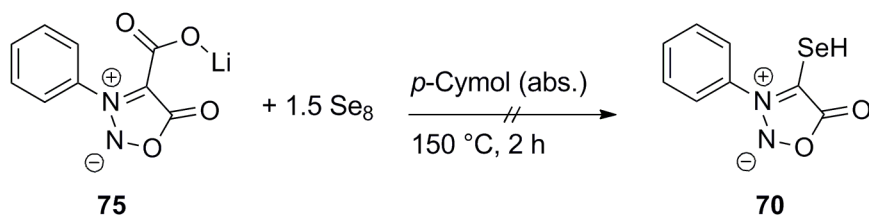


Schema 19: Das von GANTER *et al.* vorgeschlagene Reaktionsschema für die „Selenierung“ von Carbenen^[188], auf Sydnone übertragen und ergänzt um eine weitere Deprotonierung des bei der Aufreinigung entstehenden Selenols (70).

Die Umsetzung mit KHMDS scheiterte daran, dass kein stabilisierendes, das heißt kovalent an das Kohlenstoffatom C(4) gebundenes Element zugegen war. In vorangegangenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass ein Fehlen dieses stabilisierenden Faktors zur Zersetzung des Sydnons führt^[23]. Das Experiment wurde mit LHMDs (ebenfalls 1 M in THF) wiederholt, erbrachte aber auch keine unversehrten Sydnon-4-selenide.

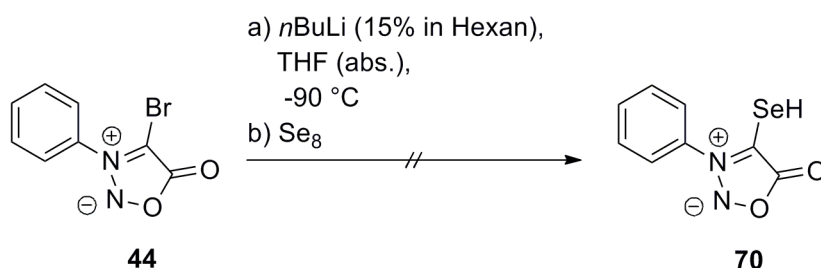
Da mit großer Wahrscheinlichkeit die Deprotonierung erfolgreich verlief und lediglich die Addition des Selen problematisch war, wurde das Experiment dahingehend verändert, dass

zum einen auf die Erfahrungen mit der Decarboxylierung (s. Kapitel 10), zum anderen aber auch auf die Erfahrungen mit der Darstellung der anionischen Sydnoncarbene (s. Kapitel 11) zurückgegriffen wurde. Für die Decarboxylierung wurde die folgende Syntheseroute erprobt:



Schema 20: Selenole durch Decarboxylierung.

Eine weitere alternative Synthese sollte analog dem in Schema 21 abgebildeten Mechanismus durchgeführt werden.



Schema 21: Die optimierte Syntheseroute zu Sydnon-4-selenolen.

Bei dieser Synthese konnte ebenfalls kein Selenol isoliert werden; es ließ sich jedoch bei einer Wiederholung ein sauberes orange-braunes, übelriechendes Öl isolieren. Das ESI-MS zeigte hierfür eine Masse von $m/z = 321.0$ Da – es wurde postuliert, dass dies $[\text{M}+\text{Na}]^+$ entspricht, womit das Molekül eine Masse von 298.0 Da aufweist; jedoch wäre für **70** eine Masse von 241.1 Da zu erwarten gewesen. Im ^{77}Se -NMR-Spektrum^{xviii} konnte ein Signal mit einer Verschiebung von $\delta = 146.5$ ppm detektiert werden. Zusätzlich waren im ^1H -NMR-Spektrum und im ^{13}C -NMR-Spektrum Signale vorhanden, die auf die Anwesenheit einer *n*-Butylgruppe schließen ließen. Durch die 2D-NMR-Spektren konnte die Struktur des *N*-Phenylsydnon-*n*-butylselenethers (**72**) aufgeklärt werden.

^{xviii} Referenziert auf Me_2Se in CDCl_3 ^[190].

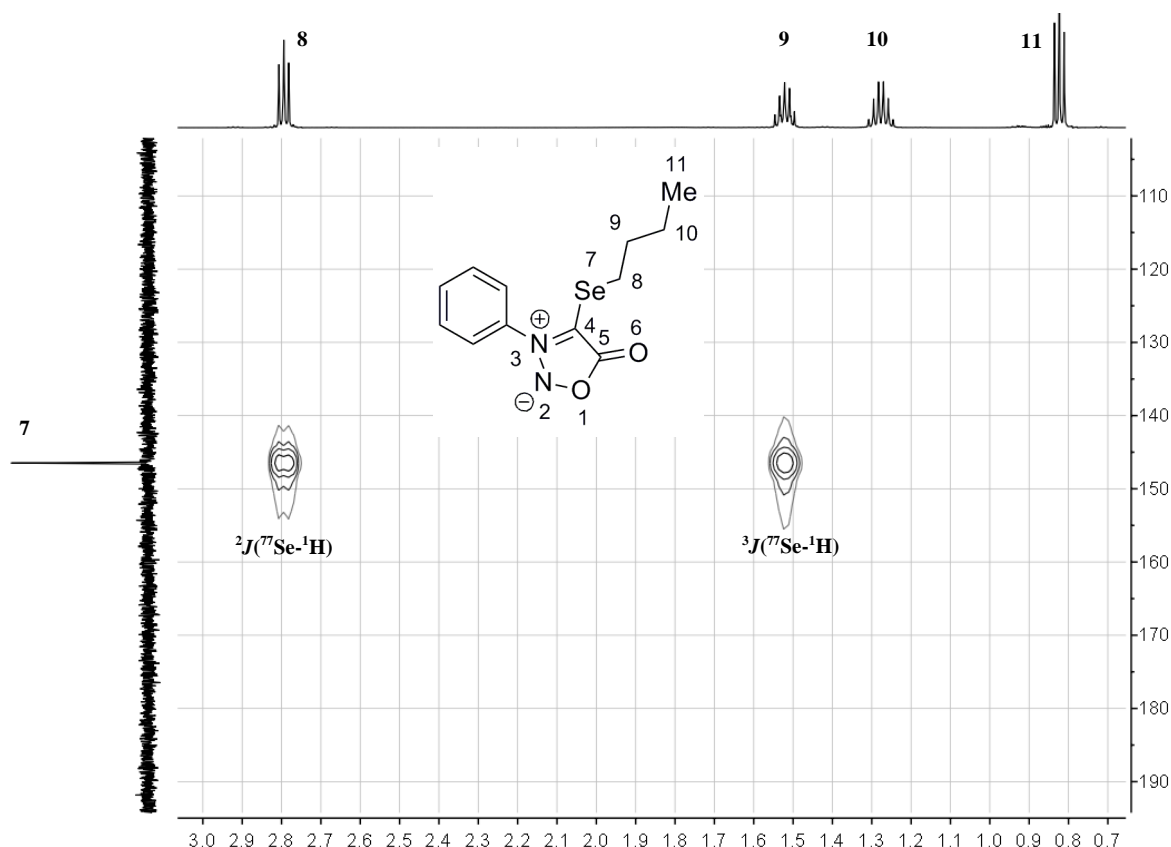


Abbildung 37: ^{77}Se - ^1H -HMBC-NMR-Spektrum zur Aufklärung der Struktur des Selenethers **72**.

Das ^{77}Se - ^1H -HMBC-NMR-Spektrum des Selenethers **72** zeigt sowohl eine $^2J(^{77}\text{Se}-^1\text{H})$ -Kopplung zwischen dem Signal des Selenatoms bei 146.5 ppm und einem Triplet ($J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.4$ Hz) der Methylenprotonen bei 2.79 ppm. Das Selenatom koppelt neben diesen Methylenprotonen noch mit weiteren Protonen, die ein Pentett ($J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.4$ Hz) bei 1.52 ppm bilden. Hierbei handelt es sich um eine $^3J(^{77}\text{Se}-^1\text{H})$ -Kopplung. Da es sich nach dem ^1H - und dem ^{13}C -NMR-Spektrum um einen aliphatischen Rest handelt, der, wie hier über das ^{77}Se - ^1H -HMBC-NMR-Spektrum gezeigt werden konnte, mit dem Selenatom kovalent verbunden ist, lag der Schluss nahe, hier einen Selenether zu vermuten. Die Verknüpfung der einzelnen Methyleinheiten lässt sich über die Signalmultiplizität gut realisieren. Die Zuordnung ist in Abbildung 37 wiedergegeben. Zur Absicherung wurden HH-COSY- und ^{13}C - ^1H -HMBC-NMR-Spektren aufgenommen, die diese Zuordnung ebenfalls belegen. Über das ^{13}C - ^1H -HMBC-NMR-Spektrum konnte zudem die Verbindung des Kohlenstoffatoms C(4) des Sydnon-Heterozykluses mit den Protonen der Methylengruppe 8- H_2C zugeordnet werden.

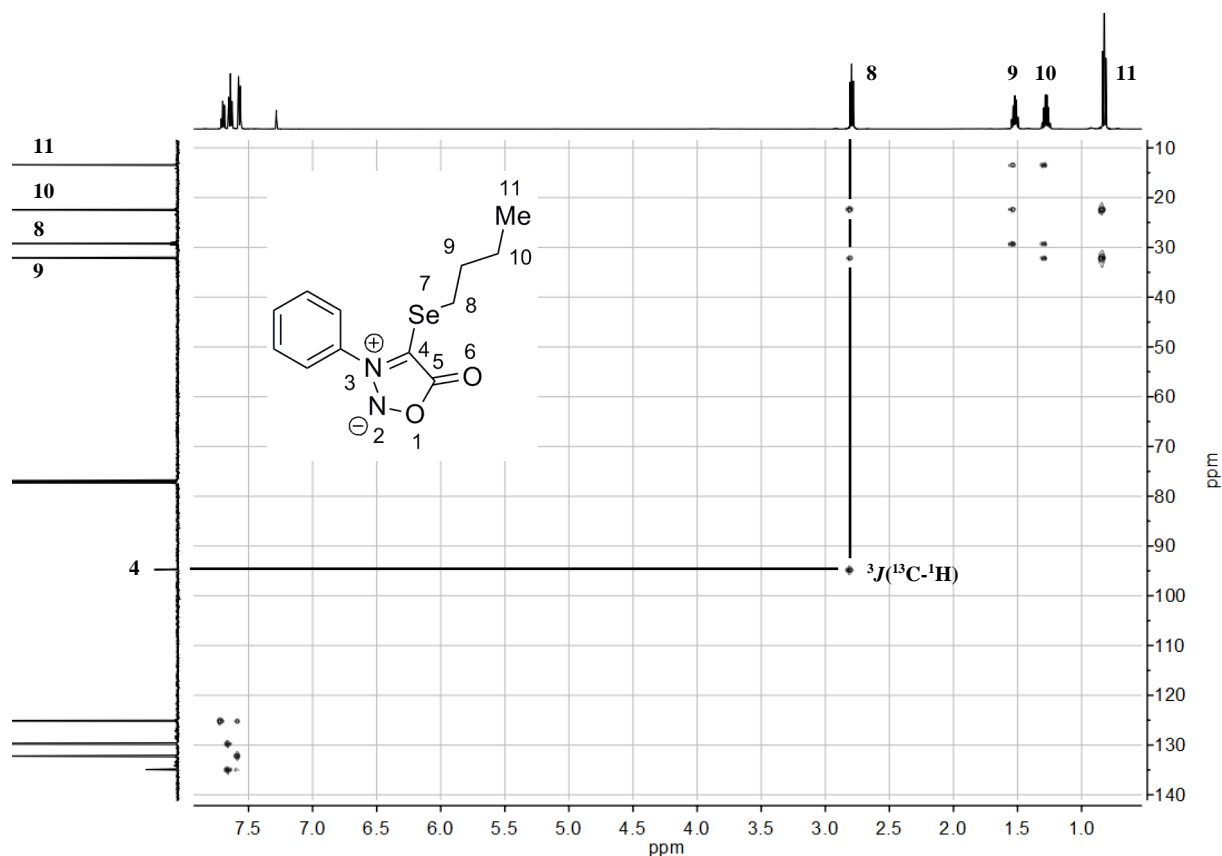
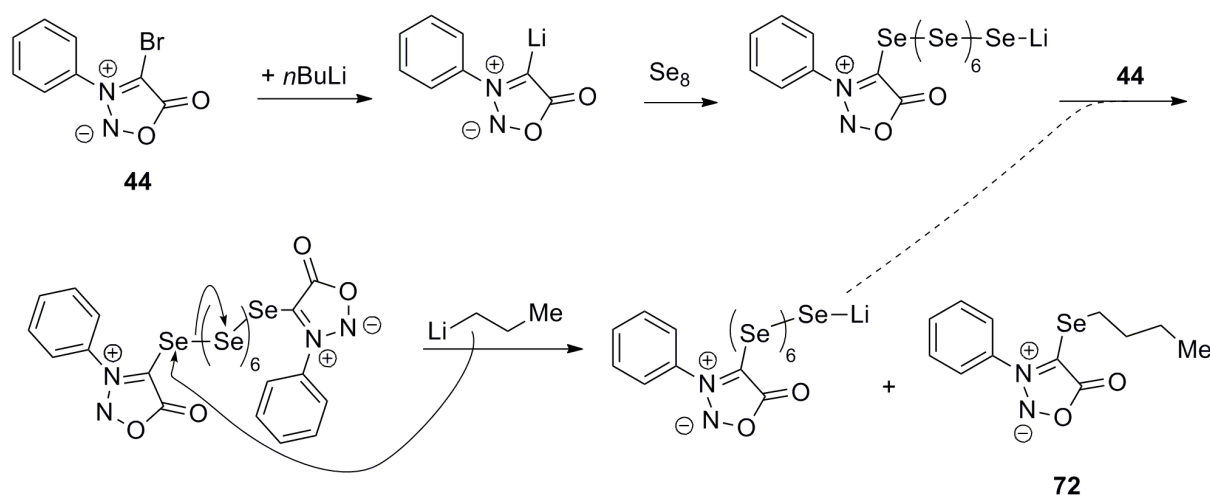


Abbildung 38: ^{13}C - ^1H -HMBC-NMR-Spektrum des Ethers **72**. Der Übersichtlichkeit wegen wurden hier nur die Signale der aliphatischen Protonen und Kohlenstoffatome, sowie das des C(4)-Kohlenstoffatoms markiert.

Nach der überraschenden Entdeckung dieses Ethers wurde der Grund für seine Entstehung ermittelt. Die Synthese wurde auf Reproduzierbarkeit überprüft und erbrachte eine Ausbeute von maximal 30%, als Rest stellte sich das Sydnon ohne Selen heraus.

In seiner Dissertation beschrieb Shilabin^[191] das Auftreten von Perthioethern bei der Umsetzung von Thiolaten der Benzodiazepine in Gegenwart von Luft.

Der Mechanismus zur Bildung des Selenethers kann wie folgt ablaufen:



Schema 22: Ein Vorschlag für den Mechanismus der Sydnon-Selenether-Synthese.

Die Synthese des Sydnonselenols (**70**) wurde bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ wiederholt, es entstand aber weder der Selenether, noch das Selenol.

Der Versuch, diese Synthese auf anderweitig substituierte Sydnone zu übertragen, gelang jedoch nur sehr begrenzt. Zwar konnte das *N*-Mesitylsydnon (**13**) unter den gleichen Bedingungen zum 4-(Butylselenyl)-*N*-mesitylsydnon (**140**) umgesetzt werden, die Stabilität des Selenethers war allerdings sehr gering, weshalb nur ein Satz NMR-Daten mit mäßiger Güte aufgenommen werden konnte. Im Falle des *N*-(4'-Fluorphenyl)sydnon gelang nicht einmal dieses.

9 Stickstoff-NMR-Spektroskopie

Im Falle der Sydnone ist die Beeinflussung durch Substituenten nur in sehr begrenztem Maße feststellbar, wie dies bspw. sehr ähnliche Reaktionszeiten in einer gegebenen Reaktion, das Deprotonierungsverhalten *etc.* zeigen. Im Allgemeinen gilt ein Torsionswinkel von etwa 30 ° zwischen den Ringsystemen als noch ausreichend, um eine Konjugation zu ermöglichen. Da dieser Winkel für die meisten Sydnone auch eingehalten wird, war es verwunderlich, keinen messbaren (positiven) Einfluss durch die Substituenten am Phenylring auf die Reaktionen der Sydnone festzustellen. So konnte beispielsweise bei der Jodierung des 4'-Anisylsydnon (**26**) weder eine gesteigerte Ausbeute gegenüber dem 4'-Trifluormethylsydnon (**25**), noch eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Diese Befunde gaben Anlass dazu,

einmal etwas genauer auf die Verknüpfungsstelle zwischen den Ringen zu schauen, was zur Aufnahme einiger ^{15}N -NMR-Spektren führte.

	Verschiebung N(2) [ppm]	Verschiebung N(3) [ppm]		Verschiebung N(2) [ppm]	Verschiebung N(3) [ppm]
Sydnon			Sydnon		
1	-39.8	-98.3	31	-25.8	-99.5
13	-32.7	-101.9	33	-27.0	-99.7
14	-31.7	-103.1	35	-26.8	-97.5
17	-40.0	-98.1	41	-27.5	-99.3
18	-39.3	-97.5	44	-35.4	-100.7
20	-35.9	-84.7	54	-11.6	-88.6
21	-39.3	-99.5	67	-	-321.6
22	-39.4	-99.8	73*	-44.0	-74.0
23	-40.2	-100.4			
25	-39.6	-101.1			
26	-40.7	-98.6			
28	-35.4	-103.9			
29	-26.9	-97.5			
30	-25.5	-99.8			

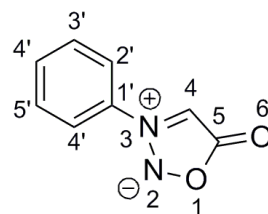


Tabelle 10: ^{15}N -chemische Verschiebungen verschiedener Sydnone u. einer Vorstufe. *: Die Verschiebungen von N(6) und N(1') sind weiter unten aufgeführt.

Um zu überprüfen, ob eine lineare Beziehung zwischen den Substituenteneffekten und den ^{15}N -NMR-Werten gegeben war, wurden die ermittelten NMR-Daten^{xix} gegen die σ_{para} -Werte nach HAMMETT^[22,192] aufgetragen.

^{xix} Gemessen in DMSO-d_6 mit 60.9 MHz bei 300 K, relativ zu Nitromethan als externem Standard.

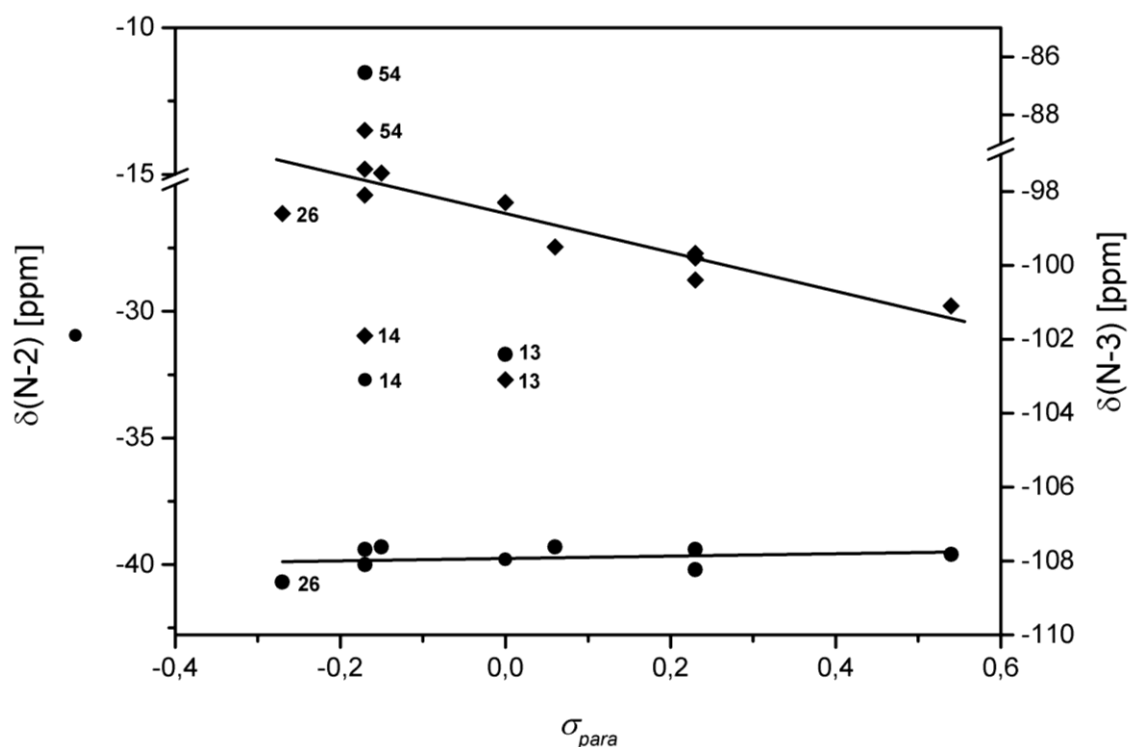


Abbildung 39: ^{15}N -NMR-Daten in Korrelation zu σ_{para} -Werten (gemessen in DMSO-d_6 , das *N*-(4'-Methylphenyl)-*O*-ethylsydnon (**54**) wurde in MeCN-d_3 vermessen).

Gut zu erkennen ist die lineare Abhängigkeit der σ_{para} -Werte von der Kopplungskonstante nur im Falle des N(3)-Atoms. Hier ist ein großer Einfluss der Substituenten auf die Kopplungskonstante feststellbar, was sich an einer großen Steigung (-5.27) der Regressionsgeraden bemerkbar macht. Das N(2)-Atom weist demgegenüber nur eine geringe Abhängigkeit von den Substituenten auf, die Steigung beträgt hier lediglich -0.44. Die große Hochfeldverschiebung des N(3)-Atoms spiegelt sich in den Partialladungen der Sydnone wider, ebenso zeigt sich die Tieffeldverschiebung des N(2)-Atoms an diesen Partialladungen (s. Abbildung 26). Wie in Kapitel 3 bereits erwähnt, detektierten BARBER *et al.* die ungewöhnlich große Ladungsdichte am Stickstoffatom N(3) und die damit verbundene Verarmung an Ladungsdichte am Stickstoffatom N(2) mittels XPS-Messungen^[119].

Das *N*-(4'-Methylphenyl)-*O*-ethylsydnon (**54**) weist am Stickstoffatom N(2) eine große Tieffeldverschiebung von -11.5 ppm auf (gemessen in MeCN-d_3). Dies passt gut zum Ergebnis der NP-Analyse (s. Abbildung 27), aus der für das Stickstoffatom N(2) eine größere positive Partialladung von +0.14 ermittelt wurde. Das Stickstoffatom N(3) zeigt mit -0.09 ebenfalls eine etwas größere Positivierung, was sich in der Tieffeldverschiebung des ^{15}N -NMR-Signals (-88.5 ppm) bemerkbar macht. Die Addition der Ethylgruppe hat also einen

durchaus messbaren Einfluss, auch wenn die Carbonyleigenschaften der *O*-Ethylsydnone noch vorhanden waren (s. Kapitel 4).

Die Daten des 4'-Anisylsydnons liegen etwas neben der erwarteten Position (sowohl für das N(2)-, wie auch für das N(3)-Atom), was unter Umständen durch eine Wechselwirkung mit dem Lösemittel (DMSO, d_6) erklärt werden kann.

Die Verwendung von *ortho*-substituierten Phenylringen führt zu einem Konjugationsbruch (im Falle des *N*-Mesitylsydnon (13) beträgt der Torsionswinkel im Kristall $60.57(2)^\circ$ ^[23], für das *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon (14) konnten $91.24(13)^\circ$ und $-87.38(13)^\circ$ gemessen werden), wodurch die elektronischen Eigenschaften soweit verändert werden, dass sie durch die HAMMETT- bzw. TAFT-Konstanten nicht mehr sinnvoll erfasst werden.

Sehr ähnlich verhalten sich die 4-jodsubstituierten Sydnone. Das 4-Jod-*N*-mesitylsydnon kann als *ortho*-substituiertes Derivat ebenfalls wegen repulsiver Kräfte nicht direkt mit anderen, in Position 4 jodierten Sydnonen verglichen werden. Ähnlich verhält es sich mit dem Benzylderivat, da hier über das sp^3 -Kohlenstoffatom keine Konjugation zwischen den Ringen möglich ist. Der Einfluss des Broms auf die beiden Stickstoffatome und auch auf die $^1J_{C-C}$ -Kopplung (s. Kapitel 12.3) ist ebenfalls sehr groß. Hier wird die Elektronendichte auf beiden Stickstoffatomen, im Vergleich mit den 4-jodsubstituierten Derivaten, vergleichsweise groß. Die NP-Analyse spiegelt dies wider und zeigt, dass der Einfluss auf das Kohlenstoffatom C(4) vergleichsweise groß ist, während die beiden Stickstoffatome eher mit den nichtbromierten Sydnonen vergleichbar sind – was ebenfalls gut zu den ^{15}N -NMR-Daten passt.

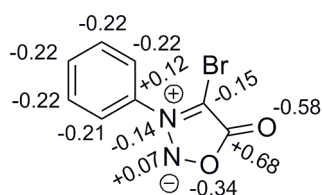


Abbildung 40: NP-Analyse des 4-Brom-*N*-phenylsydnons (44).

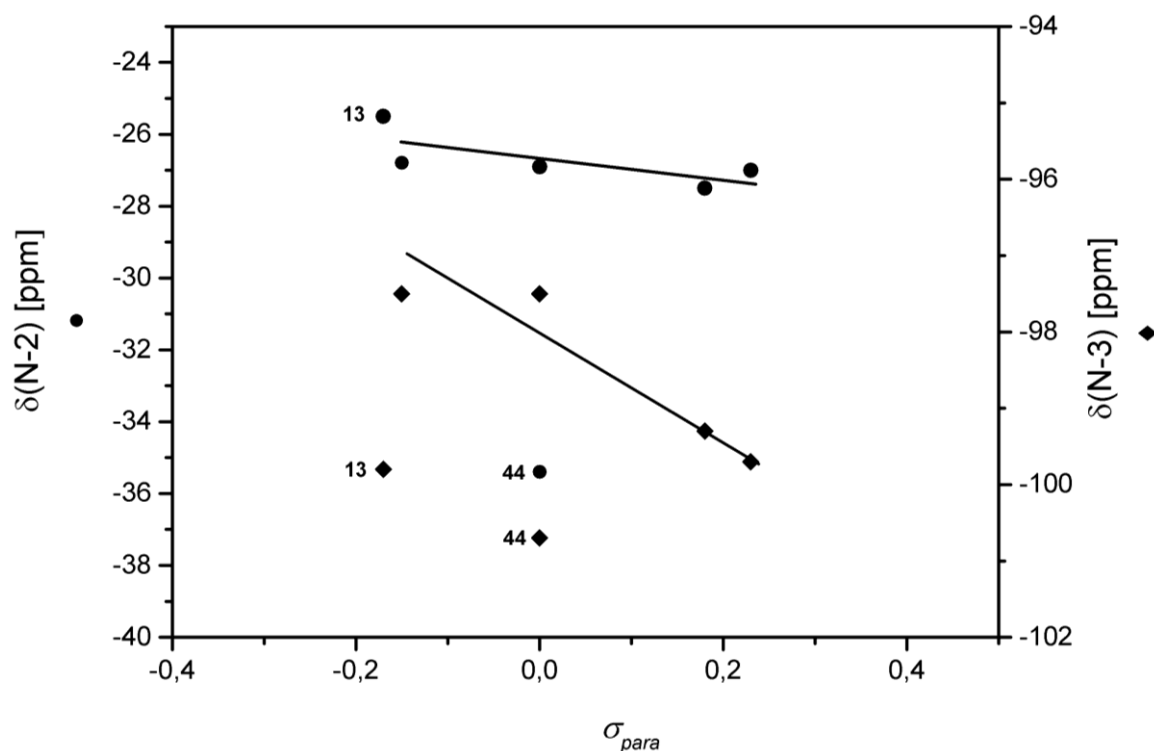


Abbildung 41: ^{15}N -NMR-Daten in Korrelation zu σ_{para} -Werten (gemessen in DMSO-d_6).

Bei der Vermessung zweier Sydnonimine (**73** und **74**^[193]) konnten einerseits sehr ähnliche chemische Verschiebungen für die beiden Stickstoffatome N(2) und N(3) detektiert werden, wie dies bei den *ortho*-substituierten Phenylsydnonen (**13** und **14**) der Fall war (**74**), andererseits entsprach die Lage der Signale überhaupt nicht den Erwartungen (**73**). Durch den Morpholinring wurde ein nicht unerheblicher Elektronenschub in den Heterozyklus hinein realisiert, wie dies durch *para*-substituierte Phenylringe kaum möglich wäre. Dies führt zu einem elektronisch stark veränderten Heterozyklus, in dem eine höhere Elektronendichte vorherrscht, als dies in anderen Sydnonen, Sydnoniminen oder *O*-Ethylsydnonen der Fall ist. Was den Einfluss auf das C(4)- bzw. C(5)-Kohlenstoffatom anbelangt, so ähneln beide dem *N*-(4'-Toluy)-*O*-ethylsydnon (s. Kapitel 12).

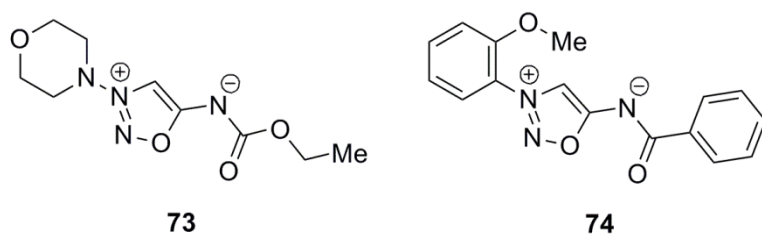


Abbildung 42: Sydnonimine für die Vermessung von ^{15}N -NMR-Spektren.

Die chemischen Verschiebungen betragen für **73^{xx}**: N(2) δ = -44.0 ppm, N(3) δ = -74.0 ppm, N_{Morph} δ = -261.2 ppm, N(6) δ = -221.0 ppm und für **74**: N(2) δ = -29.6 ppm, N(3) δ = -104.7 ppm, N(6) δ = -202.8 ppm. Diese Unterschiede resultieren einerseits aus dem *ortho*-Substituenten (**74**), andererseits aus dem nichtaromatischen Morpholinsystem (**73**).

Diese Ähnlichkeit deutet auf eine ähnliche elektronische Struktur der Stickstoffatome hin, was bedeutet, dass auch der Einfluss des exozyklischen Substituenten auf diese beiden Stickstoffatome nur klein ist. Dies kann durch die Vermessung des *N*-(4'-Toluylo)-ethylsydnons bestätigt werden, da hier für N(2) δ = -39.4 ppm und für N(3) δ = -97.4 ppm detektiert werden konnten.

In einem nicht zyklischen System, wie es im *N*-(4'-Bromphenyl)glycin-ethylester (**67**) realisiert ist, liegt die Verschiebung des Stickstoffatoms bei δ = -321.7 ppm.

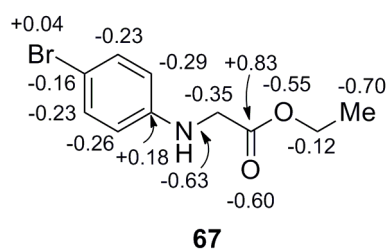


Abbildung 43: *N*-(4'-Bromphenyl)glycin-ethylester (**67**) mit den berechneten Ladungsdichten (NPA).

Dieses Stickstoffatom verfügt über ein freies Elektronenpaar, welches zu einem geringen Teil über einen +M-Effekt in den Phenylring verschoben werden kann. Gleiches gilt auch für das Brom. Nach ALLEN^[194] unterscheiden sich die Elektronegativitäten beider Elemente (Stickstoff: 3.07, Brom: 2.69), wodurch das Elektronenpaar auf dem Stickstoffatom relativ lokalisiert ist. Dies führt zu einer hohen Ladungsdichte und damit verbunden zu einer starken Abschirmung und somit zu einer großen Hochfeldverschiebung des Signals im ¹⁵N-NMR-Spektrum. Die Berechnung der NPA bestätigt dies mit Zahlen. Eine Ladungsdichte von -0.63 auf dem Stickstoffatom und -0.35 auf dem Methylenkohlenstoffatom in der α -Position deutet auf eine vergleichsweise geringe Verschiebung der Elektronendichte hin. Das *ipso*-Kohlenstoffatom in direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom ist mit +0.18 stark an Elektronen verarmt, was auf eine gewisse Elektronenmigration in Richtung des

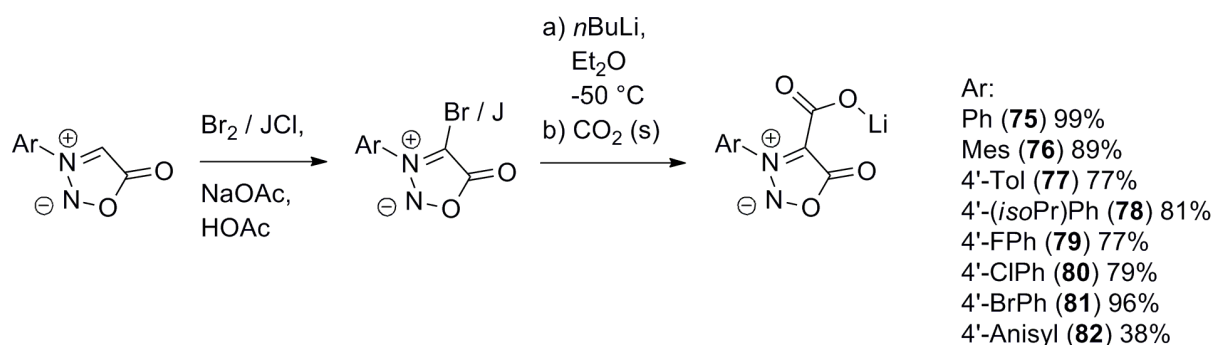
^{xx} Die Zuordnung konnte nur für N(2) durch eine ²*J*(NH)-Kopplung und für N_{Morph} durch eine ²*J*(NH)-Kopplung aus einem HN-HMBC bestimmt werden. Die Zuordnungen für die beiden übrigen Stickstoffatome wurde durch die Berechnung der isotropen Abschirmung mittels einer DFT-Rechnung ermittelt (LACVP*, B3LYP).

Stickstoffatoms hinweist. Dies wird durch eine Verschiebung von 147.4 ppm (100 MHz, in DMSO, d_6) im ^{13}C -NMR-Spektrum untermauert.

Der Einfluss der Substituenten am Stickstoffatom N(3) auf den Heterozyklus ist somit auch nach den Daten aus der ^{15}N -NMR-Spektroskopie nur gering und erstreckt sich lediglich auf das Direkt gebundene Stickstoffatom N(3).

10 Carboxylate

Da die Handhabung von Sydnoncarbenen in Lösung wegen der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit schwierig war, wurde nach einer Alternative gesucht, diese Carbene *in situ* aus einem Feststoff (Carbenvorläufer) darzustellen. Als eine gute Möglichkeit boten sich hier Sydnon-4-carboxylate an.

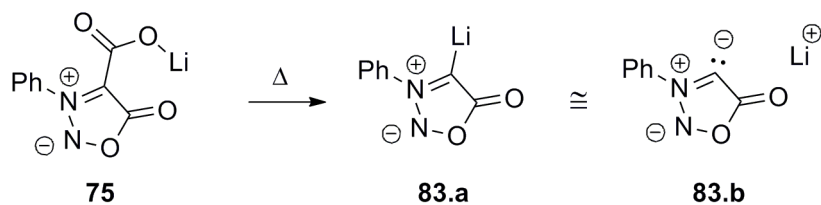


Schema 23: Allgemeine Synthese von Sydnon-4-carboxylaten^[115]. Die Benennung erfolgt wieder analog dem in Tabelle 1 vorgestellten Schema.

Zur Synthese von Lithium *N*-Phenylsydnon-4-carboxylat (**75**) und Lithium *N*-Mesityl-4-carboxylat (**76**) wurde elementares Brom zur Halogenierung eingesetzt, in allen anderen Fällen Jodchlorid, da hiermit stabilere Halogensydnone mit besseren Ausbeuten synthetisiert werden konnten. Die Ausbeute des 4-Brom-*N*-(4'-isopropylphenyl)sydnons lag bei weniger als 1%. Nach dem Wechsel auf Jodchlorid konnten Ausbeuten von bis zu 54% realisiert werden.

Mit diesen Carboxylaten stehen unterschiedlich substituierte Carbenvorläuferverbindungen zur Verfügung, die mittels IR-Spektroskopie während der Decarboxylierung beobachtet werden können.

Für diese Experimente wurden das Lithium *N*-Phenylsydnon-4-carboxylat (**75**)^[23], das Lithium *N*-(4'-Anisyl)sydnon-4-carboxylat (**82**), sowie das Lithium *N*-Mesitylsydnon-4-carboxylat (**76**) herangezogen^[195]. Die Decarboxylierung vollzog sich relativ langsam.



Schema 24: Thermische Decarboxylierung zur Darstellung von anionischen Carbenen der Sydnone.

Nachfolgend ist das berechnete (oben) und das gemessene IR-Spektrum des Lithium *N*-Phenylsydnon-4-carboxylates abgebildet.

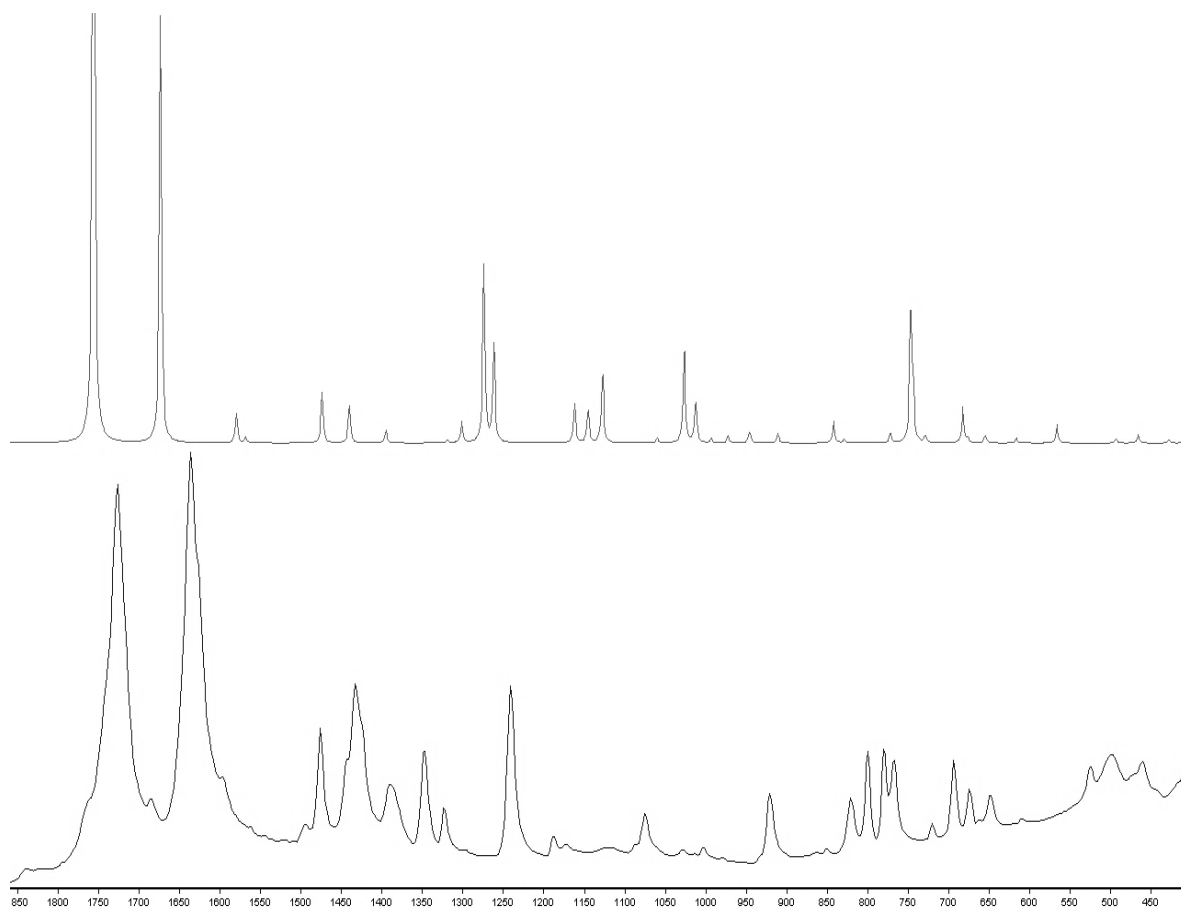


Abbildung 44: Dargestellt sind das berechnete (oben) und das gemessene (unten) IR-Spektrum von Lithium *N*-Phenylsydnon-4-carboxylat (**75**)^[23].

Am Beispiel von **75** soll exemplarisch die Decarboxylierung und damit auch die Beobachtung des anionischen Carbens des Sydmons erläutert werden. Die starke Bande bei 3100 cm⁻¹ in Abbildung 45 gehört zur $\nu_{\text{C(4)-H}}$ -Streckschwingung von **1**, wie durch die Simulation des IR-

Spektrums mittels DFT-Rechnungen gezeigt werden konnte. Die Decarboxylierung wurde in der Wärme in trockenem KBr durchgeführt, wodurch eine Reprotonierung des Sydnon nicht so schnell erfolgen sollte. Dass dies nicht der Fall ist, zeigt die Abwesenheit eben dieser Bande im Decarboxylierungsprodukt. Das Anwachsen der Bande bei 2340-2360 cm^{-1} zeigt die Bildung von CO_2 an und unterstreicht die erfolgreiche Decarboxylierung. Im decarboxylierten Produkt fehlt die C(4)-H „out-of-plane-Schwingung“, die im protonierten Sydnon (**1**) bei 947 cm^{-1} sichtbar ist^[23].

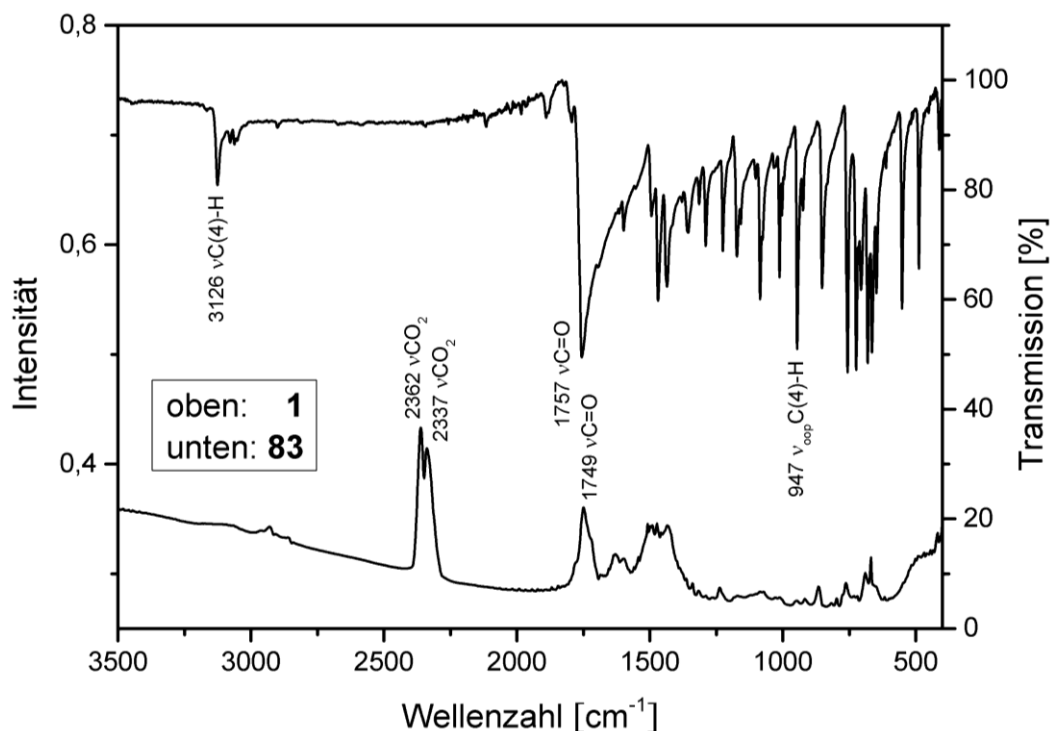


Abbildung 45: Vergleich zwischen (**1**) und dem anionischen Sydnoncarben (**83**)^[23,187].

Für **76** erfolgt die Decarboxylierung analog. In Abbildung 46 ist gut zu erkennen, wie beide Banden bei 1750 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} verschwinden, und wie bei 1650 cm^{-1} die neue C(4)=O(5)-Bande ausgebildet wird.

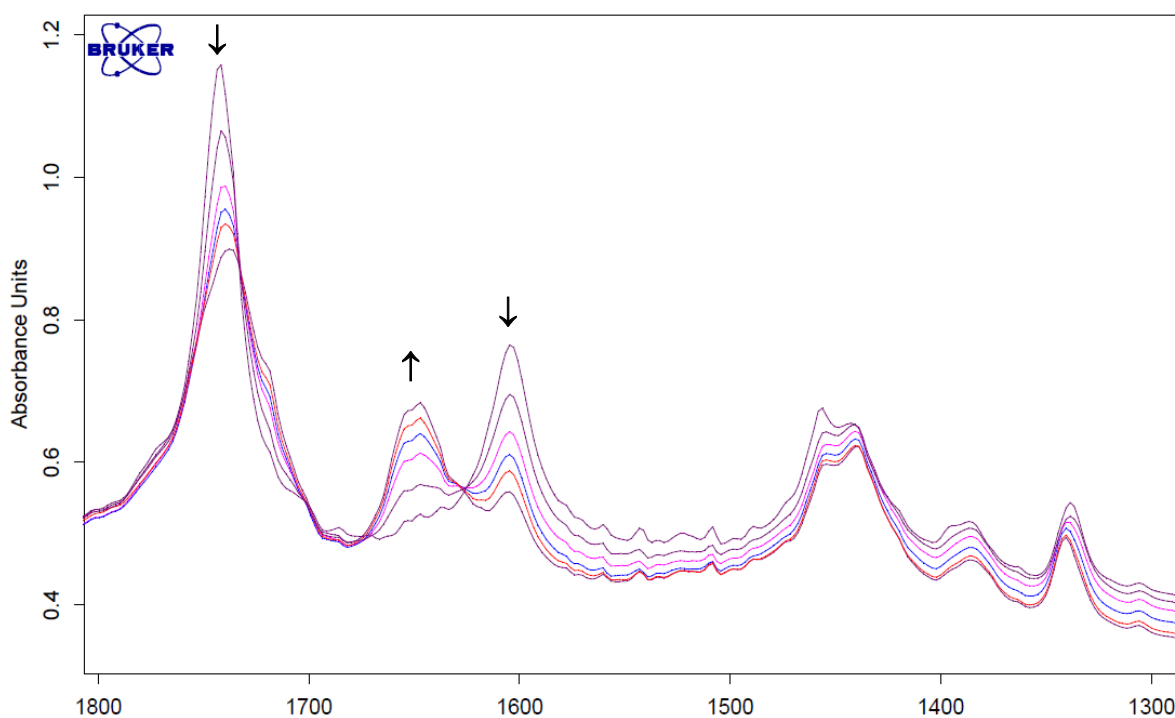


Abbildung 46: Dargestellt sind die IR-Spektren von **76** während des Decarboxylierungsvorganges.

Für **82** sieht das Decarboxylierungsspektrum ähnlich, jedoch etwas komplexer aus. Die Intensitäten der Carbonylbanden bei 1750 cm⁻¹ und die bei 1630 cm⁻¹ nehmen langsam ab, während die der Bande bei 1730 cm⁻¹ langsam zunimmt.

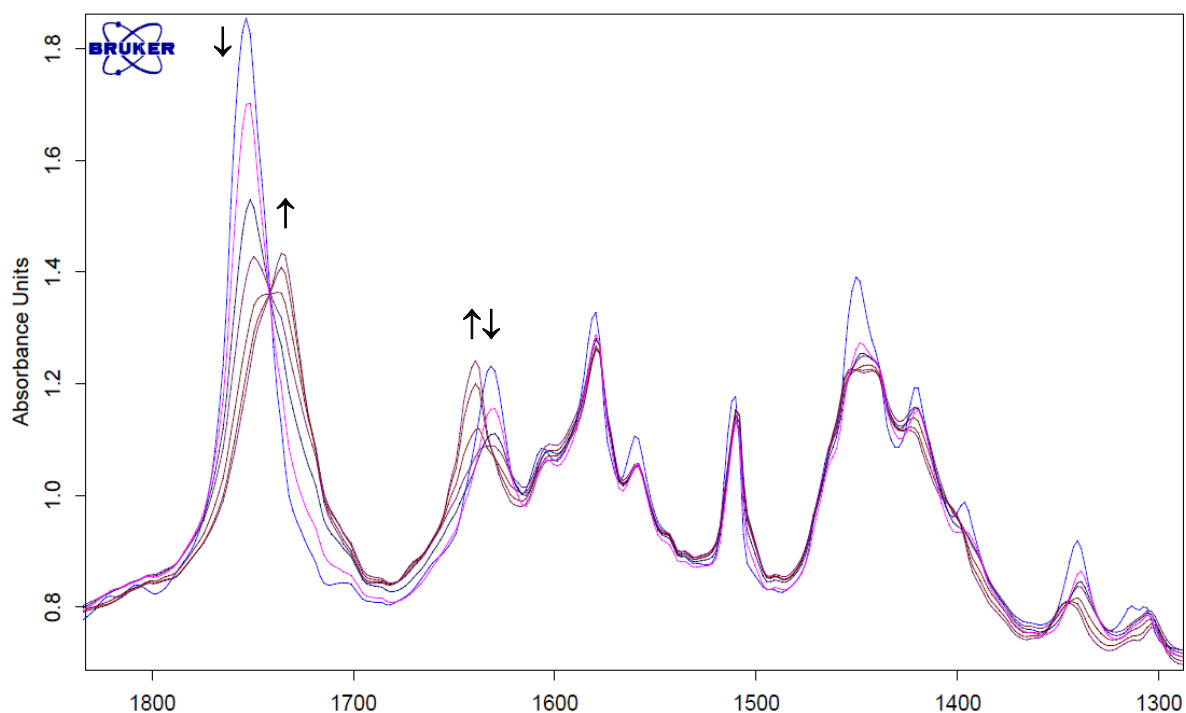


Abbildung 47: Dargestellt sind die IR-Spektren von **82** während des Decarboxylierungsvorganges.

Interessant ist in diesem Zusammenhang der Mechanismus der Decarboxylierung, da es sich zeigte, dass in feuchtem DMSO bereits bei Raumtemperatur nach wenigen Tagen eine Decarboxylierung einsetzte. Bei 50 °C konnte diese im NMR bereits nach einigen Stunden beobachtet werden^[23].

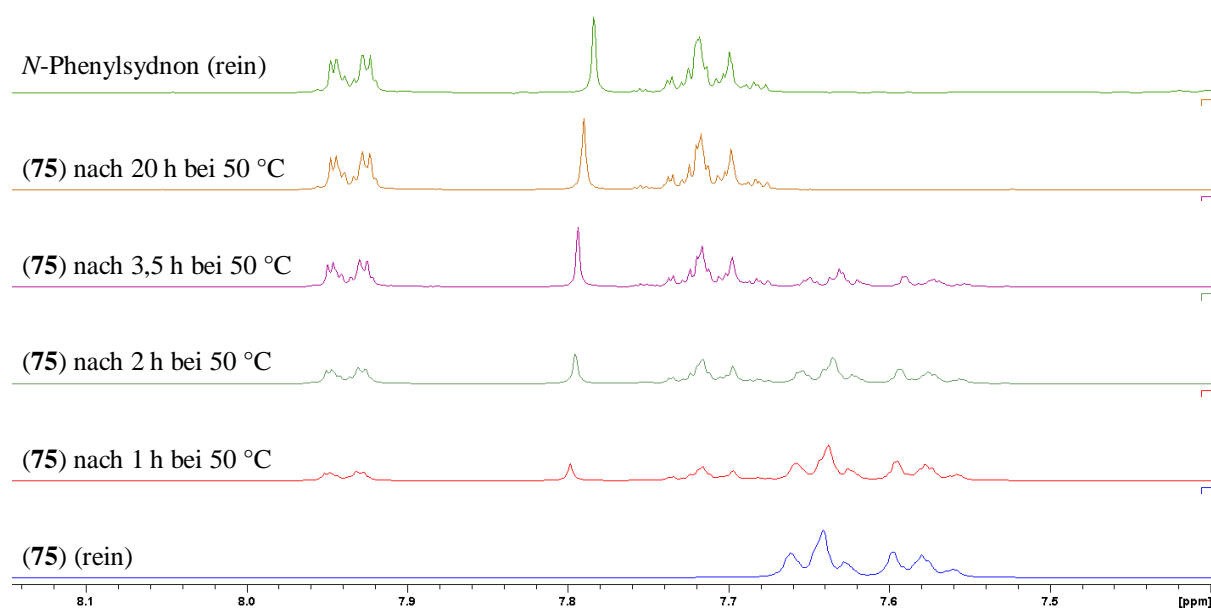
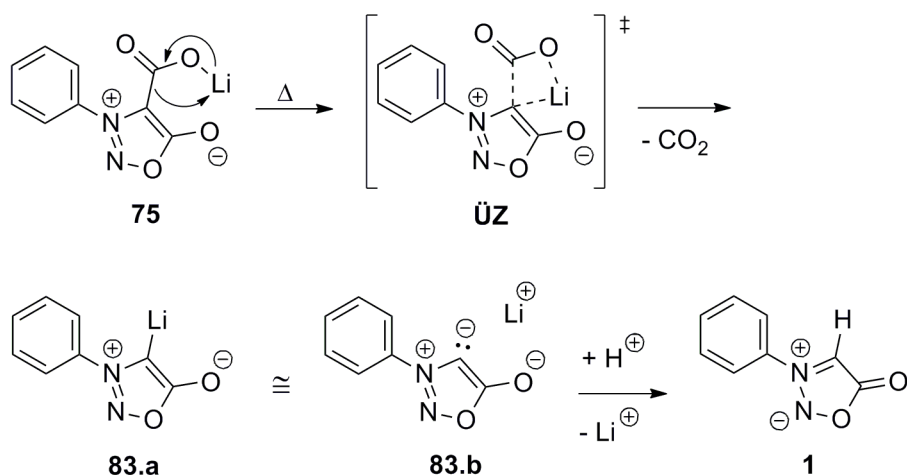


Abbildung 48: Decarboxylierung von (**75**) bei 50 °C in DMSO,_d6, beobachtet bei einer Messfrequenz von 400 MHz und einer Messtemperatur von 25 °C^[23].

Klassisch erfolgt eine Decarboxylierung nach dem in Schema 25 gezeigten Mechanismus, der 1937 von HAMMICK und DYSON beschrieben wurde^[196]. Auf diese Weise sind NHC neben der klassischen Variante über eine Deprotonierung oder Dehalogenierung zugänglich, wie in^[35] zusammengefasst wurde.



Schema 25: Klassische Variante der Decarboxylierung, übertragen auf Lithium Sydnon-4-carboxylate mit einem anionischen Carben (**83**) als Zwischenstufe.

Dass bei einer solchen Decarboxylierung Carbene gebildet werden, wurde 1958 durch BRESLOW beschrieben^[27] und 1996 durch LAVORATO *et al.* am Beispiel des Pyridin-2-ylides nachgewiesen^[49].

Der Übergangszustand (ÜZ) dieser Reaktion wurde berechnet^{[195],xxi}. Es zeigte sich, dass die Einheit (abweichende Nummerierung) C(1)–C(17)–O(19)–Li(24) nahezu um 90° aus der Ebene herausgedreht ist, und das Sauerstoffatom O(16) auf diesen Übergangszustand keinen Einfluss hat. Die „Bindungslängen“ betragen O(19)•••Li(24): 2.0877 Å, Li(24)•••C(1): 2.2436 Å und C(17)•••C(1): 2.2765 Å. Gut zu erkennen ist, dass sich die CO₂-Einheit bereits relativ weit vom Heterozyklus entfernt hat und bereits eine nahezu lineare Struktur angenommen hat. Das Lithiumatom wird so (auch wegen des Torsionswinkels des Phenylrestes und damit des *ortho*-ständigen Protons) von oben an das C(1)-Atom herangeführt.

^{xxi} RLC-wPBE, 6-31+G(d,p), Solvens: Acetonitril, Ladung: 0, E(RLC-wPBE) = -1100.27832180 a.u., Imaginäre Frequenz = 1, Spin = Singulett, RMS Gradienten Norm = 0.00001211 a. u., Dipole Moment = 12.1974 Debye.

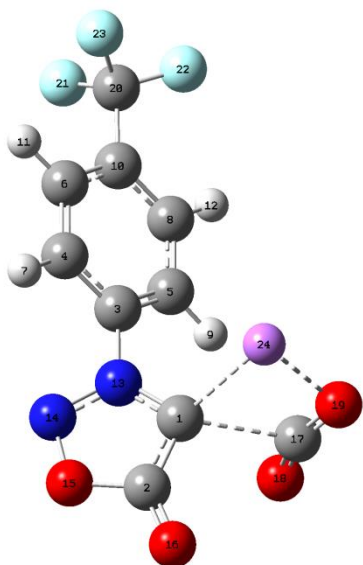
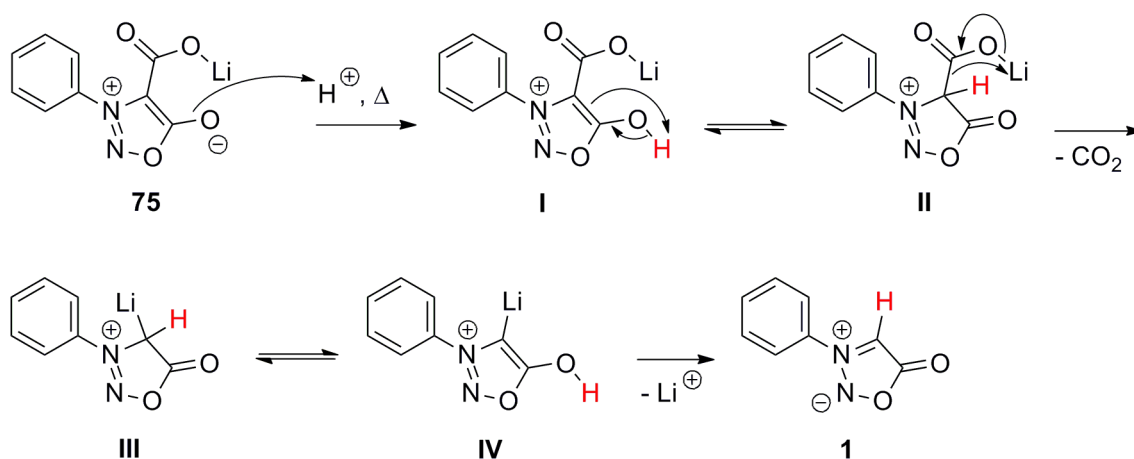


Abbildung 49: Berechneter Übergangszustand bei der Decarboxylierung der Sydnone nach dem klassischen Hammick-Modell, hier am Beispiel des Lithium *N*-(4'-Trifluormethylphenyl)-4-carboxylates.

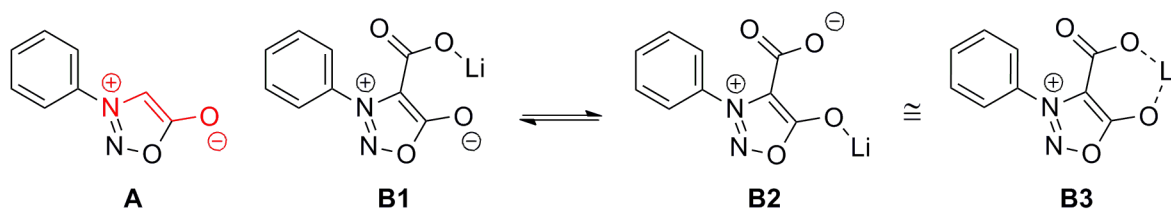
Jedoch ist auch der folgende, alternative Mechanismus denkbar.



Schema 26: Vorschlag für einen alternativen Mechanismus zur Beschreibung der Decarboxylierung.

Wenn die Sydnone in die Klasse der konjugierten mesomeren Betaine (CMB) fallen, da sie das rot hervorgehobene Strukturinkrement aufweisen (s. Schema 26), dann stellt sich beim Sydnon-4-carboxylat die Frage, in welche Klasse es einzusortieren ist. Insbesondere, da Lithium gegenüber den anderen Alkalimetallen einen je nach Rest R vergleichsweise großen kovalenten Bindungsanteil aufweist^[197] und nicht zwingend, besonders dann nicht, wenn die Resonanzstruktur (**A**) eine gewisse Gültigkeit aufweisen soll, an das exozyklische Carboxylatsauerstoffatom (**B1**) gebunden ist. Es besteht vielmehr auch die Möglichkeit einer Bindung zwischen dem Sydnon-O(6)- und dem Lithiumatom, wie es in Struktur **B2** skizziert

ist. Etwas abstrahiert könnte auch eine Geometrie, wie sie **B3** zeigt, vorliegen, zumal diese Struktur die Überlagerung der beiden erstgenannten widerspiegelt.



Schema 27: Sydnone als konjugierte mesomere Betaine (**A**) und Sydnon-4-carboxylate (**B1** u. **B2**).

DFT-Rechnungen zeigen hierzu, dass die Struktur **B1** tatsächlich die energetisch günstigere ist (s. Abbildung 50).

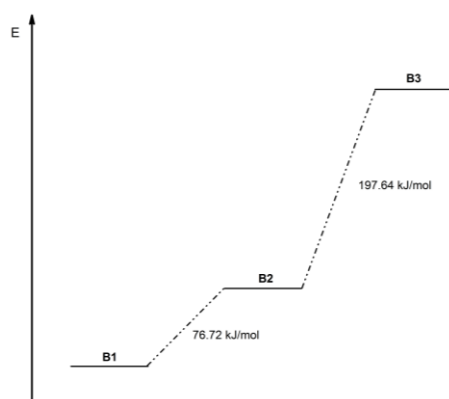
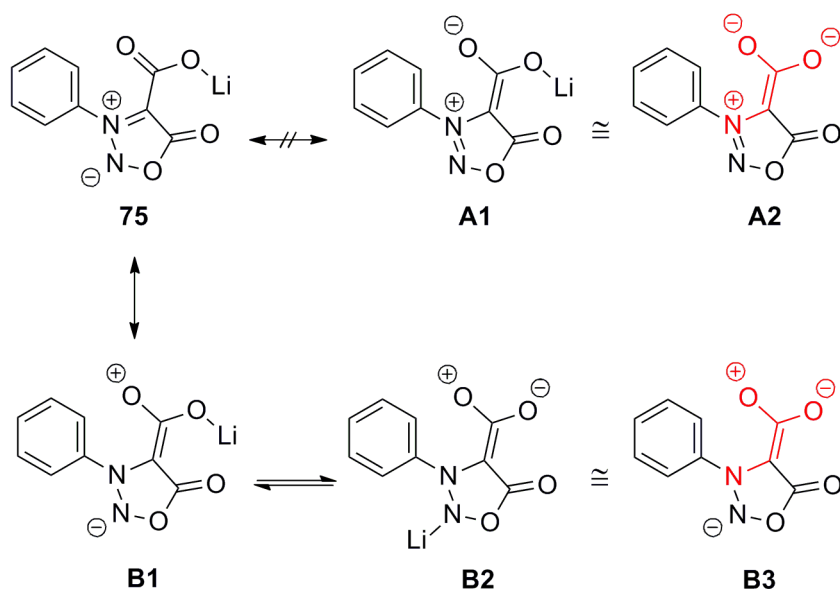


Abbildung 50: Energien der drei Strukturen **B1-B3** (nicht maßstabsgetreu).

Durch die Carboxylierung entsteht ein interessantes Betain. Die Struktur **B1** (s. Schema 28) kann als CMB aufgefasst werden. Sie kann, durch die vielfältigen Möglichkeiten zur Mesomerie, aber formal auch als **C1** verstanden werden. In **C1** spiegelt sich das Strukturinkrement (rot) eines kreuzkonjugierten mesomeren Betains (CCMB, **C2**) wieder. Nach RAMSDEN *et al.* gilt aber für CCMB eine sehr scharfe definitorische Abgrenzung zu CMB und PCCMB. Wenn die formalen positiven und negativen Ladungen effektiv, jedoch nicht exklusiv voneinander getrennt sind, dann handelt es sich um ein pseudokreuzkonjugiertes mesomeres Betain (PCCMB)^[56]. Dies ist in den Strukturinkrementen **D1-D3** widergegeben – es handelt sich somit um ein PCCMB. Die Verschiebung des Lithiums von **D1** nach **D2** kann hierbei als eine [1,5]-lithiotrope Verschiebung aufgefasst werden. Bei dieser Betrachtung stellt allerdings die Ladung am

Stickstoffatom eine Einschränkung dar; normalerweise werden für heterozyklische mesomere Betaine dipolare Grenzstrukturen verwendet.



Schema 28: Durch die Vielzahl möglicher Resonanzstrukturen des Sydmons ergeben sich im Sydnon-4-carboxylat weitere Möglichkeiten zur Beschreibung des Sydmons als mesomeres Betain.

Dass eine solche Annahme allerdings tatsächlich statthaft ist, zeigt das Decarboxylierungsverhalten der Sydnon-4-carboxylate (getestet wurden **75** und **76**) und der entsprechenden Carbonsäuren.

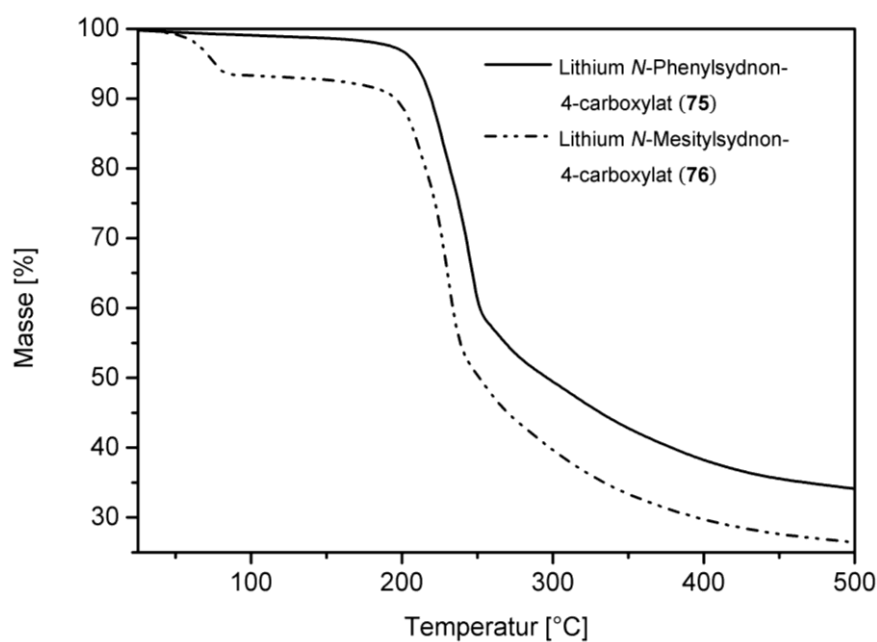


Abbildung 51: TGA-Messung zweier Sydnon-4-carboxylate.

Gut erkennbar ist bei beiden Verbindungen eine Temperaturstabilität bis etwa 207 °C beim Phenylderivat und 198 °C beim Mesitylderivat (Tangentenmethode). Die beginnende Zersetzung ist allerdings schon bei 167 bzw. 147 °C erkennbar. Im Falle des Mesitylderivates ist zudem im Bereich von 50 °C bis 83 °C ein Massenverlust von 14% zu beobachten, was auf die Abspaltung von etwa 2.3 Mol Kristallwasser zurückzuführen ist. Die Anlagerung von Kristallwasser ist ein bei Carboxylaten häufig auftretendes Phänomen. CCMB weisen analog zu dem gezeigten Thermogramm ein ähnliches Verhalten auf; es erfolgt bis zur Zersetzung keine Abspaltung von CO₂^[59]. DREGER beobachtete jedoch für das Pyrazolium-3-carboxylat (**84**), ein PCCMB, bereits in Lösung (Toluol, 40 °C) eine Zersetzung, während das Pyrazolium-4-carboxylat (**85**) erst in siedendem Mesitylen zu decarboxylieren begann.

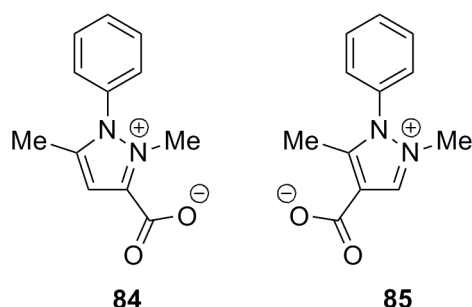


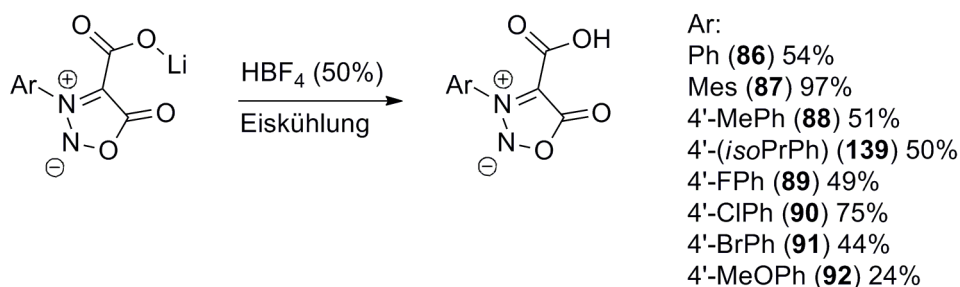
Abbildung 52: Beispiele für ein PCCMB (**84**) und ein CCMB (**85**) nach DREGER^[59].

Diese Beispiele zeigen, dass sich das Decarboxylierungsverhalten der Sydnon-4-carboxylate durchaus mit dem der Pyrazoliumcarboxylate deckt, wenn es um die Betrachtung in einer Festphase geht (TGA-Untersuchung). In Lösung zeigen Sydnon-4-carboxylate eher Eigenschaften der PCCMB, als solche der CCMB. Die von SNOVDOVYCH untersuchten Indazolium-3-carboxylate (PCCMB) beginnen in DMSO-d₆ bereits bei 25 °C zu decarboxylieren^[58]. Das durch DREGER untersuchte Pyrazolium-4-carboxylat zeigt auch in siedendem Xylol keine Decarboxylierung, erst in siedendem Mesitylen konnte diese beobachtet werden^[59]. Sydnon-4-carboxylate können somit als PCCMB aufgefasst werden.

10.1 Protonierung zur jeweiligen Carbonsäure

Die Carboxylate **75** - **82** wurden mit den entsprechenden Carbonsäuren **86** - **92** verglichen, die über die Protonierung des jeweiligen Carboxylates leicht zugänglich waren. Hierbei zeigte sich jedoch, dass die von KATO und OHTA durchgeführte Protonierung mit Salzsäure^[115] keine

befriedigenden Ergebnisse lieferte. Die Verwendung von Tetrafluorborsäure sorgte für passable Ausbeuten^[198].



Schema 29: Protonierung der Carboxylate mit HBF₄. Die Benennung erfolgt wieder analog dem in Tabelle 1 vorgestellten Schema.

Da die Lithium Sydnon-4-carboxylate im ESI-MS nur schlecht oder gar nicht sichtbar waren, wurden sie nach der oben beschriebenen Methode protoniert und erneut vermessen. Die Ausbeuten bewegen sich hierbei in einem weiten Bereich von 24% für die *N*-(4'-Anisyl)-sydnon-4-carbonsäure und bis zu 97% für die *N*-Mesitylsydnon-4-carbonsäure. Die Carbonsäure **92** bildet hier einen Ausreißer, da hier die Protonierung u. U. in einer Konkurrenzreaktion zur Etherspaltung steht, die bei *N*-(4'-Alkylphenylether)sydnonen sehr leicht durchführbar zu sein scheint^[199].

Die Carbonsäure des *N*-Phenylsydnons zeigt ein eher unerwartetes Profil. Einerseits erfolgt die Zersetzung des Moleküls früher als dies für Carbonsäuren zu erwarten wäre, andererseits sind zwischen 130 und 170 °C deutliche Stufen auszumachen. Eine zweite Messung bestätigte diesen Verlauf. Die Vermessung dieser Probe mittels DSC zeigte hier keine signifikanten Veränderungen im Kurvenverlauf. Ebenfalls auffällig ist das kleine Temperaturfenster, in dem die Zersetzung abläuft, zudem erfolgt diese bei erstaunlich niedrigen Temperaturen, die denen der Carboxylate vergleichbar sind.

87 zersetzt sich ab etwa 203 °C sehr schnell. Die Temperatur liegt im Bereich derer, die auch das Carboxylat zeigt, die Zersetzung erfolgt allerdings in einem schmalen Temperaturfenster. Diese Eigenschaften können unter Umständen aus der Art der Sydnon-4-carbonsäuren herrühren; selbst die protonierten Säuren enthalten immer noch ein CMB-Grundgerüst und sollten sich folglich auch wie CMB verhalten.

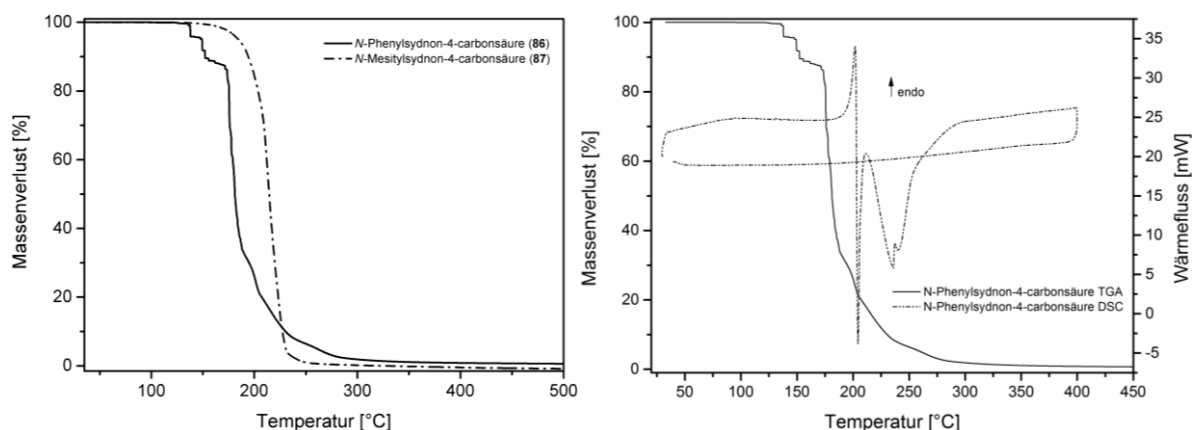


Abbildung 53: Thermogramm der Carbonsäuren **86** und **87** (rechts), sowie ein Vergleich von TGA und DSC der *N*-Phenylsydnon-4-carbonsäure **86** (links).

10.1.1 Röntgenstrukturanalyse der *N*-Phenylsydnon-4-carbonsäure

Zur Überprüfung, ob eventuell leicht flüchtige Substanzen (Wasser, Ethanol) aus dem Kristall entfernt werden, wurde die Struktur der *N*-Phenylsydnon-4-carbonsäure mittels Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt. Hierbei zeigte sich weder Kristallwasser noch Ethanol oder eine andere leicht flüchtige Verbindung innerhalb der Elementarzelle.

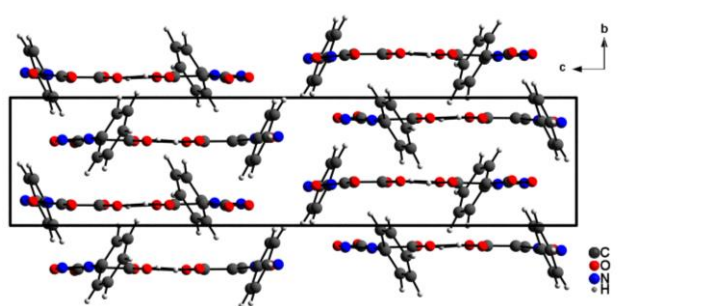


Abbildung 54: Betrachtung der Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse.

Die Röntgenstruktur des Kristalles zeigt, dass die Moleküle als Dimere vorliegen. Hierbei erfolgt die Verknüpfung über die exozyklischen Carbonsäuregruppen. Ein ebenfalls denkbarer Sechsring (s. Abbildung 55) konnte nicht gefunden werden.

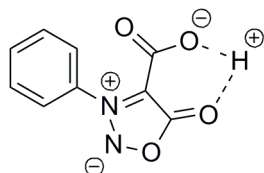


Abbildung 55: Ein Sechsring - eine mögliche Anordnung des Carbonsäureprotons.

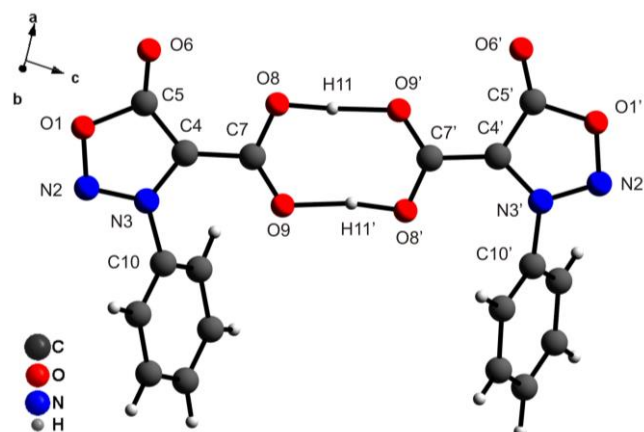


Abbildung 56: Röntgenstruktur des *N*-Phenylsydnnon-4-carbonsäuredimers.

In der nachfolgenden Tabelle sind einige Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

Bindung	Länge	Bindung	Länge	Bindung	Winkel
O(1)-N(2)	1.362(3)	O(1')-N(2')	1.372(3)	O(8)-H(11)-O(9')	172.15(1)
N(2)-N(3)	1.303(3)	N(2')-N(3')	1.310(3)	O(9)-H(11')-O(8')	166.99(1)
N(3)-C(4)	1.370(3)	N(3')-C(4')	1.357(3)		
C(4)-C(5)	1.405(3)	C(4')-C(5')	1.428(3)		
C(5)-O(6)	1.208(3)	C(5')-O(6')	1.202(2)		
C(5)-O(1)	1.435(3)	C(5')-O(1')	1.416(3)		
C(4)-C(7)	1.448(3)	C(4')-C(7')	1.454(3)		
C(7)-O(8)	1.304(3)	C(7')-O(8')	1.302(3)		
C(7)-O(9)	1.237(2)	C(7')-O(9')	1.240(2)		
O(8)-H(11)	1.174(2)	O(8')-H(11')	1.159(2)		
O(9)-H(11')	1.478(3)	O(9')-H(11)	1.434(3)		
O(9)-O(8')	2.621(5)	O(9')-O(8)	2.602(5)		
N(3)-C(10)	1.458(3)	N(3')-C(10')	1.458(3)		

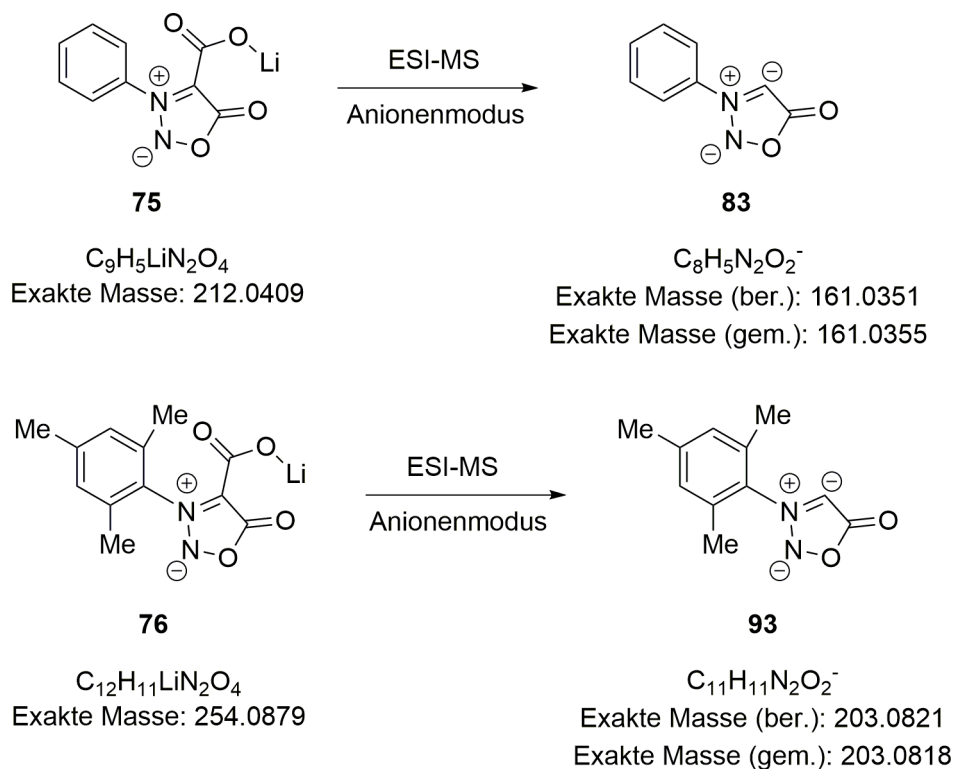
Tabelle 11: Einige Bindungslängen und Winkel des Dimers.

Die beiden Moleküle sind über zwei relativ stabile^[200] *homo-intermolekulare Wasserstoffbrücken*^[201] verbunden. Durch diese Wechselwirkung kommt der für das Lithium als Gegenion vermutete Sechsring über das O(6)-Sauerstoffatom nicht zustande. Die Wasserstoffbrücken können aber auch für das stufenförmige Thermogramm der Säure verantwortlich sein; hier wird das sequentielle Aufbrechen dieser Wasserstoffbrücken beobachtet.

10.2 HRESI-MS zum Nachweis von Sydnoncarbenen aus Carboxylaten

Das Carboxylat des *N*-Mesitylsydnon, und das des *N*-Phenylsydnon wurden mittels ESI-MS vermessen. Hierbei zeigte sich im Anionenmodus in der Niederauflösung ein Signal bei 203.1 Da (100%), was dem lithiumfreien, decarboxylierten *N*-Mesitylsydnocarben (**93**) entspricht. Zur Verifizierung dieses Ergebnisses wurde die Masse hochaufgelöst bestimmt und mit 203.0818 Da (47.5%) bestätigt. Die Masse kann durch die Elementzusammensetzung $C_{11}H_{11}N_2O_2$ beschrieben werden. Die Abweichung vom berechneten Wert (203.0821 Da) betrug somit nur -0.3 Da. In beiden Messungen konnten Cluster der Form $[M+(M+CO_2+Li)]^{\ominus}$, $[M+2(M+CO_2+Li)]^{\ominus}$ detektiert werden. Alternativen in diesem Massenbereich konnten nicht ermittelt werden.

Das Lithium *N*-Phenylsydnon-4-carboxylat (**75**) zeigte im niederaufgelösten ESI-MS ebenfalls im Anionenmodus Signale, die auf das Vorhandensein des entsprechenden *N*-Phenylsydnon-carbens hindeuteten. 329.0 Da (50%) entsprach hierbei dem Cluster $[(M-CO_2)+(M-CO_2-Li)]^{\ominus}$. Da dieses Signal, wegen der vielen Möglichkeiten es zu interpretieren, nur als Hinweis zu werten war, wurden auch hier HRESI-MS-Messungen durchgeführt. 161.0355 Da (100%) liegt hierbei nur 0.4 mDa neben dem berechneten Wert von 161.0351 Da, was der Summenformel $C_8H_5N_2O_2$ entspricht. Eine Alternative, nämlich $C_{11}H_6Na$ ergäbe 161.0367 Da ($\Delta = -1.2$ mDa), eine andere, $C_6H_6N_2O_2Na$ führte zu 161.0327 Da ($\Delta = 2.7$ mDa). Die Existenz des Carbens konnte somit durch eine Decarboxylierungsreaktion mittels nieder- und hochaufgelöstem ESI-MS nachgewiesen werden.



Schema 30: Decarboxylierung mittels ESI-MS zum Nachweis der „freien“ Carbene.

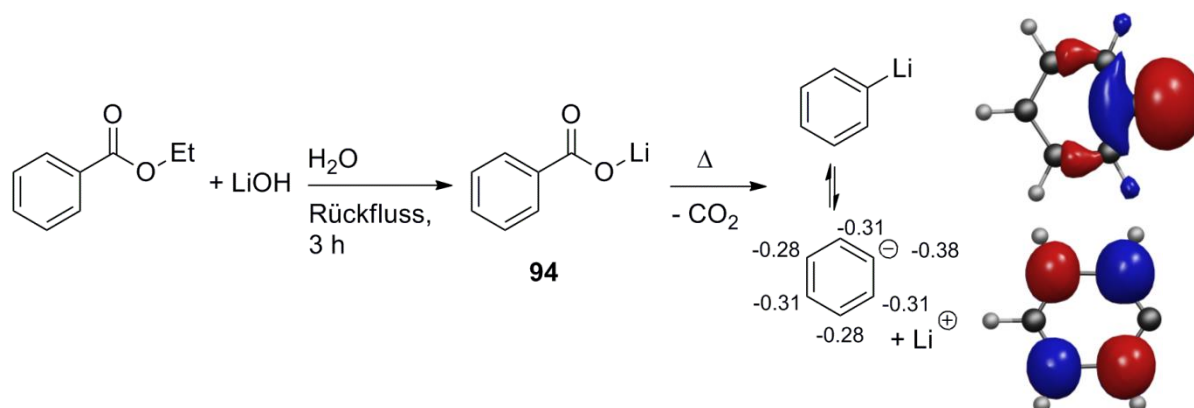
Im Kationenmodus (niederaufgelöst) konnte das decarboxylierte *N*-Phenylsydnon $[\mathbf{75}\text{-CO}_2\text{+H}]^{\oplus}$ und für das Mesitylderivat $[\mathbf{76}\text{+Li}]^{\oplus}$ und $[\mathbf{76}\text{-CO}_2\text{+H}]^{\oplus}$ detektiert werden.

10.3 Ein theoretisch darstellbares „Carben“

Durch die Extrusion von CO_2 kann aus einem, im Grunde stabilen, Carboxylat ein anionisches Carben gebildet werden. Als Vergleich soll untersucht werden, ob das entsprechende Lithiumbenzoat (**94**) zu decarboxylieren und das Carben bzw. Anion mittels ESI-MS und IR zu beobachten ist. Das HOMO des Phenyllithiums weist, ähnlich einem Carben, ein großes sp^2 -AO am anionischen Kohlenstoffatom innerhalb der Ringebene auf. Durch die zusätzlichen Elektronen wird der Benzolring deformiert, sodass der Winkel zwischen dem anionischen Kohlenstoffatom und seinen beiden Nachbarn auf etwa 111° gestaucht ist. Für die Bindungslängen ergibt sich durch die zusätzliche Elektronendichte eine Verlängerung selbiger. Die zusätzliche Elektronendichte wird gemäß der Rechenmethode^{xxii},

^{xxii} B3LYP / LACVP*

wie unten gut zu erkennen ist, weitestgehend über den Ring verteilt. Die berechnete Elektronenlücke zwischen HOMO und LUMO beträgt 4.08 eV.



Schema 31: Verseifung zum Lithiumbenzoat (**94**) mit anschließender (theoretischer) Decarboxylierung. Rechts oben: HOMO, rechts unten: LUMO.

ROBINSON *et al.* konnten von einem lithiierten Terphenylderivat eine Röntgenstruktur bestimmen, welche die oben beschriebenen geometrischen Effekte bestätigt^[202]. GAUTHIER *et al.* geben die chemische Verschiebung des Kohlenstoffatoms C–Li von Phenyllithium in THF, d_8 mit 187.4 ppm an^[203].

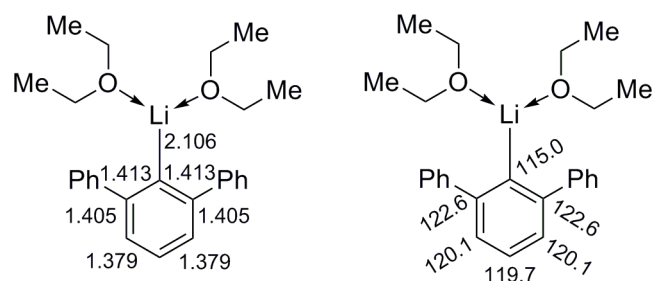


Abbildung 57: Bindungslängen (links) und -winkel (rechts) eines lithiierten Phenylringes^[202].

Um die zur Extrusion notwendige Temperatur abschätzen zu können und zur Beurteilung des Extrusionsverhaltens wurde eine TGA-Messung durchgeführt.

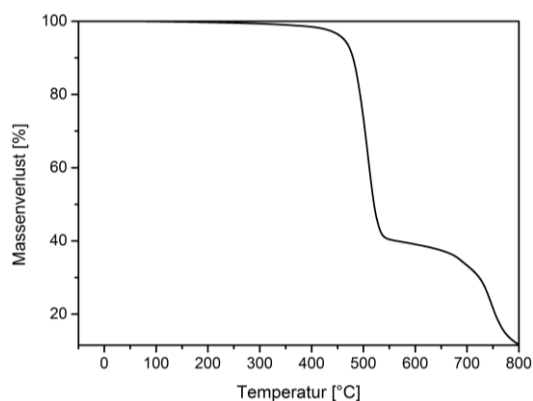


Abbildung 58: Thermogramm des Lithiumbenzoates (**94**).

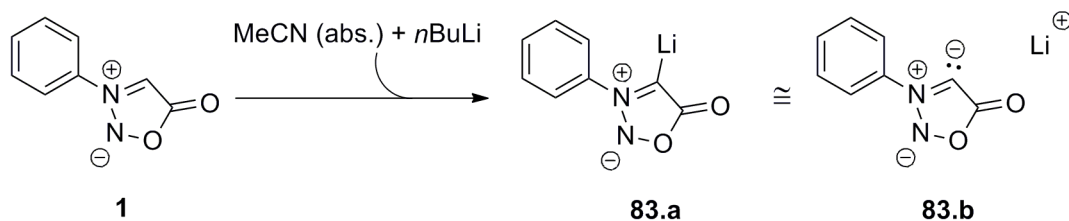
Wie gut zu erkennen ist, beginnt die Freisetzung bzw. Zersetzung des Moleküls bei etwa 470 °C, was gerade mit Blick auf eventuelle IR-Untersuchungen relativ warm ist. Das Benzoessäuresalz verhält sich im Hinblick auf seine thermischen Eigenschaften ähnlich einem CMB, da nicht zuerst CO₂ abstrahiert wird, und dann allmählich eine Zersetzung einsetzt, sondern das Molekül sofort und in einem relativ kleinen Temperaturfenster degeneriert. Ein Verlust von CO₂ entspräche etwa einem Masseverlust von 35%.

Die hohe Temperatur ist durch den großen Energiegewinn zu erklären, der im konträren Fall zur Stabilisierung des aromatischen Systems beiträgt. Um diese Energie aufzuwenden, sind, wie in diesem Falle, hohe Temperaturen notwendig. Eine ESI-MS-Messung zeigte aus dem gleichen Grund ebenfalls kein Phenyllithium bzw. keine Komplexe mit Phenyllithium und dem Carboxylat. Selbst bei einer Fragmentorspannung von 180 V waren im Anionenmodus lediglich Komplexe der Form $[xM-Li]^{\ominus}$ mit $1 \leq x \leq 8$ sicher nachweisbar. Im Kationenmodus waren Komplexe der Form $[xM+Li]^{\oplus}$ mit $1 \leq x \leq 6$ sicher nachweisbar. Eine Zersetzung konnte nicht beobachtet werden.

11 Anionische Carbene der Sydnone

11.1 Rechnungen

Wie bereits gezeigt werden konnte, lassen sich Sydnone mit Cyanomethylithium deprotonieren^[23].



Schema 32: Deprotonierung von Sydnonen mittels Cyanomethylithium.

Das hierbei gebildete anionische Sydnoncarben wurde berechnet. Es zeigt sich eine planare Geometrie zwischen dem Heterozyklus und dem Substituenten (hier Phenyl) mit einem Torsionswinkel von 0.6° .

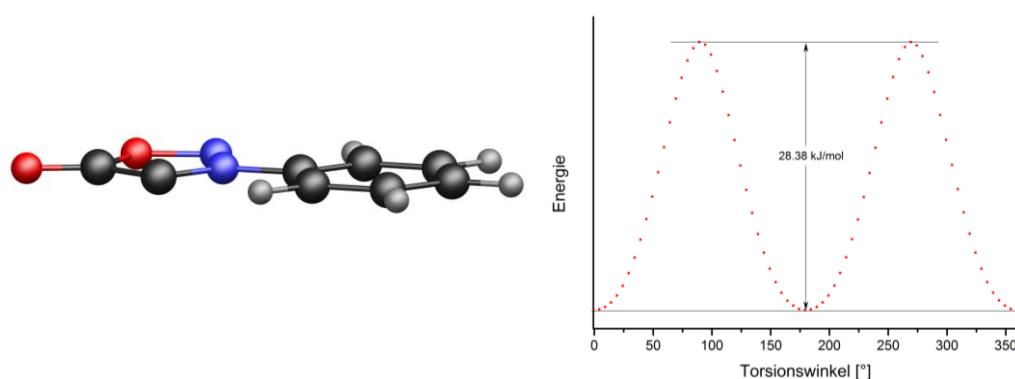


Abbildung 59: Ein planares Sydnoncarben und die berechnete Rotationsbarriere.

Die Rotationsbarriere liegt, wie aus Abbildung 59 hervorgeht, bei etwa 28 kJ/mol ; bei Raumtemperatur sollte somit eine freie Drehbarkeit gewährleistet sein. Die schwache Fixierung der Ringe lässt sich mit dem großen Orbitalkoeffizienten des HOMO und des HOMO-1 am Kohlenstoffatom C-4 und der gemäß der Rechenmethode daraus resultierenden hohen Elektronendichte an diesem Kohlenstoffatom erklären (s. Abbildung 60). Durch die große Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π -Elektronen am C(4)-Kohlenstoffatom wird das in der *ortho*-Position befindliche Wasserstoffatom des Benzolringes schwach fixiert.

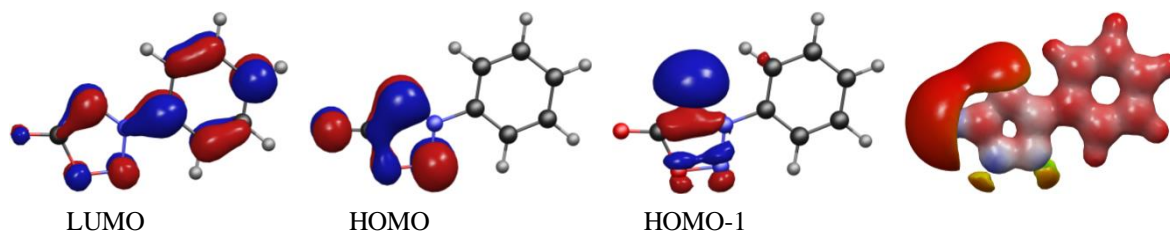


Abbildung 60: MO-Profil des anionischen Carbens des *N*-Phenylsydnons (links) und seine visualisierte Elektronendichte (rechts).

Die Drehung der Ringe gegeneinander bewirkt, wie Abbildung 61 zeigt, einen Anstieg der Energien der MO (berechnet bis zum HOMO-4) im Mittel um etwa 0.13 eV.

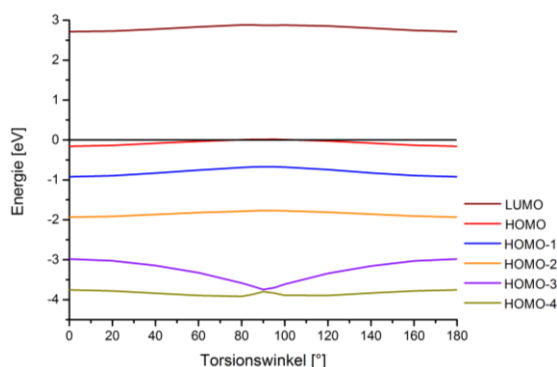


Abbildung 61: Berechnete Energien der besetzten und unbesetzten Orbitale in Abhängigkeit vom Torsionswinkel.

Einzig das HOMO-3 zeigt eine energetische Verbesserung bei einem Torsionswinkel von 90 °, der Grund hierfür kann in der teilweise bindenden Überlagerung der Orbitallappen zwischen den beiden Ringsystemen gesehen werden.

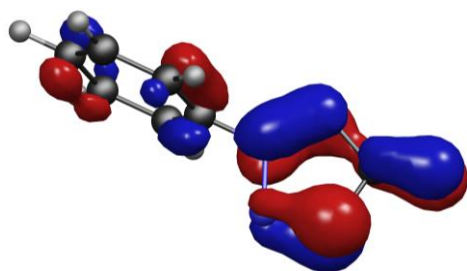


Abbildung 62: Das HOMO-3 des anionischen Sydnoncarbens bei einem Torsionswinkel von 90 °.

Der Singulettzustand der Sydnoncarbene ist mit etwa 141 kJ/mol (DFT^{xxiii}) gegenüber dem Triplettzustand bevorzugt.

Für einige anionische Sydnoncarbene, sowie für einige *a*NHC der Ethoxysydnone wurden die Energielücken zwischen dem HOMO und dem LUMO berechnet. Diese wurden dann mit dem, etwas vereinfachten, anionischen Carben (**95**) nach CESAR *et al.*^[51] verglichen.

^{xxiii} Da bei DFT-Rechnungen ein direkter Vergleich zwischen Singulett- und Triplettzuständen durch eine eventuell auftretende Spinkontamination nicht immer statthaft ist, wurden MP-2- (≈ 304 kJ/mol) und MP-4-Rechnungen (≈ 259 kJ/mol) durchgeführt, die ebenfalls den Singulettzustand präferieren.

Sydnnon	$E_{\text{HOMO-1}}$ [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	ΔE [eV]
44	-7.49 [†]	-6.10 [‡]	-2.09 [‡]	4.01
45 ⁺	-10.95 [‡]	-6.10 ^{‡*}	-2.09 [‡]	4.01
1	-8.44 [‡]	-8.26 ^{‡*}	-5.02 [‡]	3.24
17	-7.16 [†]	-5.97 [‡]	-1.92 [‡]	4.04
17 ⁻	-0.91 [†]	-0.14 [‡]	2.70 [‡]	2.84
54 ⁺	-10.80 ^{‡*}	-10.52 [‡]	-6.52 [‡]	4.00
54 ^{Carben}	-6.09 [‡]	-5.71 [†]	-1.66 [‡]	4.05
21	-7.31 [†]	-6.12 [‡]	-2.08 [‡]	4.04
21 ⁻	-1.05 [†]	-0.27 [‡]	2.67 [‡]	2.95
42 ⁺	-11.24 ^{‡*}	-10.79 [‡]	-6.71 [‡]	4.08
43	-6.24 [‡]	-5.88 [†]	-1.81 [‡]	4.07
95	-1.63 [†]	-1.25 [‡]	2.92 [‡]	4.17
95 [#]	-6.48 [†]	-5.07 [‡]	-1.27 [‡]	3.80
96	-6.10 [‡]	-4.89 [†]	-0.59 [‡]	4.30

Tabelle 12: Energien von HOMO und LUMO einiger Sydnone und des anionischen Carbens (**95**) nach CÉSAR *et al.*^[51], sowie dem Pyrazoliumcarben (**96**) nach DREGER^[59,60]. †: σ -MO, ‡: π -MO, *: MO liegt nicht im Heterozyklus, #: Betain.

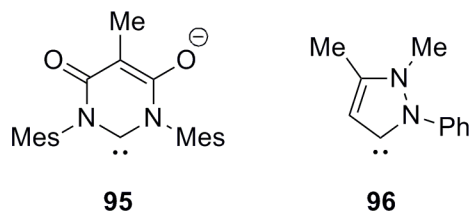


Abbildung 63: Das zur Berechnung der Energielücke herangezogene anionische Carben (**95**) nach CÉSAR *et al.*^[51], sowie das Pyrazoliumcarben **96** nach Dreger^[59,60].

Das HOMO des Moleküls **95** stellt sich als π -Orbital heraus, während das HOMO-1 ein σ -Orbital ist. Die anionischen Sydnoncarbene zeigen ein ähnliches Charakteristikum, hier ist das HOMO ebenfalls ein π -, das HOMO-1 ein σ -Orbital. Die *a*NHC der *O*-Ethylsydnone weisen sowohl im HOMO, wie auch im HOMO-1 ein π -Orbital auf und ähneln damit den Pyrazoliumcarbenen (**96**), die DREGER^[59,60] untersuchte.

Im Falle der anionischen Sydnoncarbene zeigt sich (da Lithium als Gegenion nicht in die Betrachtung mit einbezogen wurde) eine deutliche Verkleinerung der Energielücke zwischen HOMO und LUMO (ΔE). Dieses Verhalten ist konsistent mit dem noch weiter verringerten aromatischen Charakter (s. Kapitel 12.2), wie dies die Rechnungen hierzu gut zeigen konnten.

Die übrigen Energielücken liegen im Bereich derer des Phenylanions mit 4.08 eV (s. Kapitel 10.3).

Die berechnete Ladungsdichte am Carbenkohlenstoffatom wird im Folgenden mit einigen bereits beschriebenen Carbenen verglichen.

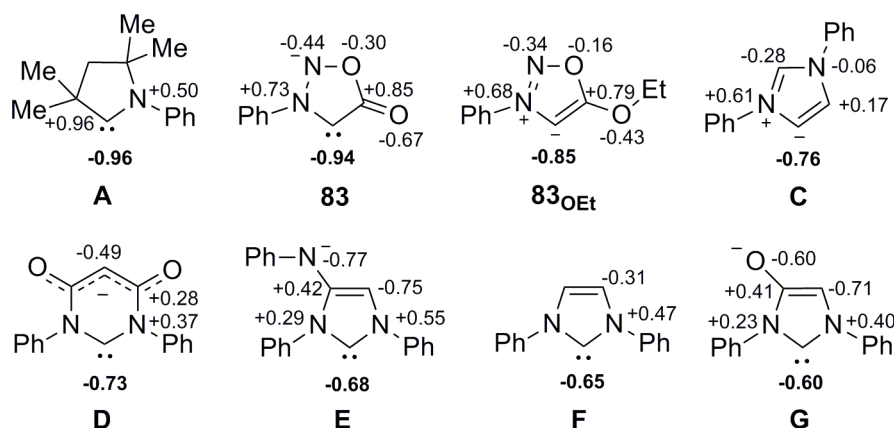


Abbildung 64: Partialladungen (ESP) einiger bekannter Carbene im Vergleich^[204].

Sehr auffällig ist die große negative Partialladung am Carbenkohlenstoffatom bei **83**. Sie ist vergleichbar mit dem nichtkonjugierten zyklischen Alkyl-aminocarbon **A**^[205]. Nur etwas geringer fällt die Ladungsdichte im *O*-ethylierten Sydnon **83_{OEt}** aus. Bei diesen drei Verbindungen wird die große Ladungsdichte am Carbenkohlenstoffatom durch eine starke Verminderung der Ladungsdichte an den Nachbaratomen ermöglicht. Das *n*NHC **C**^[206] weist lediglich am Stickstoffatom eine vergleichbar geringe Elektronendichte auf. Die Ladungsdichte am Carbenkohlenstoffatom ist hier bereits deutlich geringer. Das Carben **D**^[51,207] zeigt, ebenso wie das anionische Carben **E**^[208], das *n*NHC **F** und das anionische Carben **G**^[209] bereits eine sehr große Verminderung der Ladungsdichte am Carbenkohlenstoffatom. Die Differenzen der Elektronendichten zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und den flankierenden Atomen nehmen hier immer weiter ab. Im Falle des Carbens **A**^{xxiv} konnten LAVALLO *et al.* eine Tieffeldverschiebung von 304.2 ppm^{xxv} detektieren. Für die Sydnon- und *O*-Ethylsydnoncarbene konnte das Carbenkohlenstoffatom messtechnisch nicht erfasst werden (s. u.). Um zu zeigen, dass ein Verschiebungsbereich von etwa 120 ppm, wie er für die Palladiumkomplexe gemessen wurde, auch für die nicht

^{xxiv} Hier jedoch mit DiPP anstelle von Ph.

^{xxv} Gemessen in THF, d₈ bei 25 °C und mit 125 MHz.

komplexierten (freien) Carbene realistisch ist, wurden diese berechnet^{xxvi}. Für das Sydnoncarben **83** wurden einerseits die Verschiebungen nichtrelativistisch berechnet (Index NR), andererseits auch vollrelativistisch (Index VR). Hiermit konnte ein Vergleich mit dem Palladiumkomplex **56** angestellt werden, der eine ^{13}C -chemische Verschiebung von 113.4 ppm für das Carbenkohlenstoffatom C(4) aufweist. Das eine solche vollrelativistische Berechnung der ^{13}C -chemischen Verschiebung gute Kongruenz mit den tatsächlich gemessenen Verschiebungen aufweist zeigt die Arbeit von KORNECKI *et al.*^[210]. Die berechnete chemische Verschiebung des Palladiumkomplexes **56** beträgt – bezogen auf das Ipsokohlenstoffatom C-1' des Sydnonphenylringes 124.2 ppm und liegt damit 10.8 ppm über der gemessenen von 113.4 ppm. Ändert man das Bezugssystem für das *N*-Phenylsydnoncarben **83** auf das Ipsokohlenstoffatom, so ergibt sich 125.6 ppm für die vollrelativistische Berechnung der ^{13}C -NMR-Verschiebungen des Carbenkohlenstoffatoms. Die Lage des Carbenkohlenstoffatoms ist somit - im Vergleich mit der von bisher bekannten Carbenen - stark hochfeldverschoben.

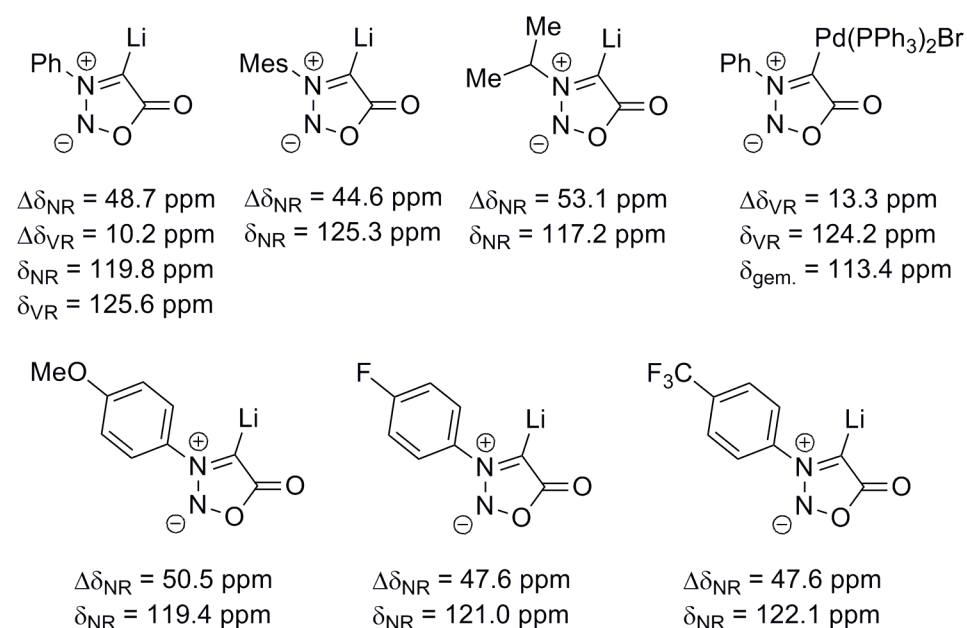


Abbildung 65: Berechnete Verschiebungen der Carbenkohlenstoffatome.

^{xxvi} Hierfür wurden die isotropen Abschirmungen bestimmt und anhand der Differenz von C(4) und C(5) die Lage des Kohlenstoffatoms C(4) aus gemessenen Spektren abgeschätzt.

11.2 Reversibilität der Deprotonierung mit Cyanomethylolithium

Nachdem, wie dies bereits in^[23] beschrieben wurde, **1** mit Cyanomethylolithium deprotoniert wurde (s. Schema 32), erfolgte eine ¹H-NMR-Messung. Hierbei zeigte sich die erfolgreiche Deprotonierung am Fehlen des C(4)-H-Signals bei 6.99 ppm. Eine Filtration der Reaktionsmischung bei großer Luftfeuchtigkeit und eine anschließende erneute Messung zeigten die Reprotonierung des Sydnon-C(4)-Kohlenstoffatoms.

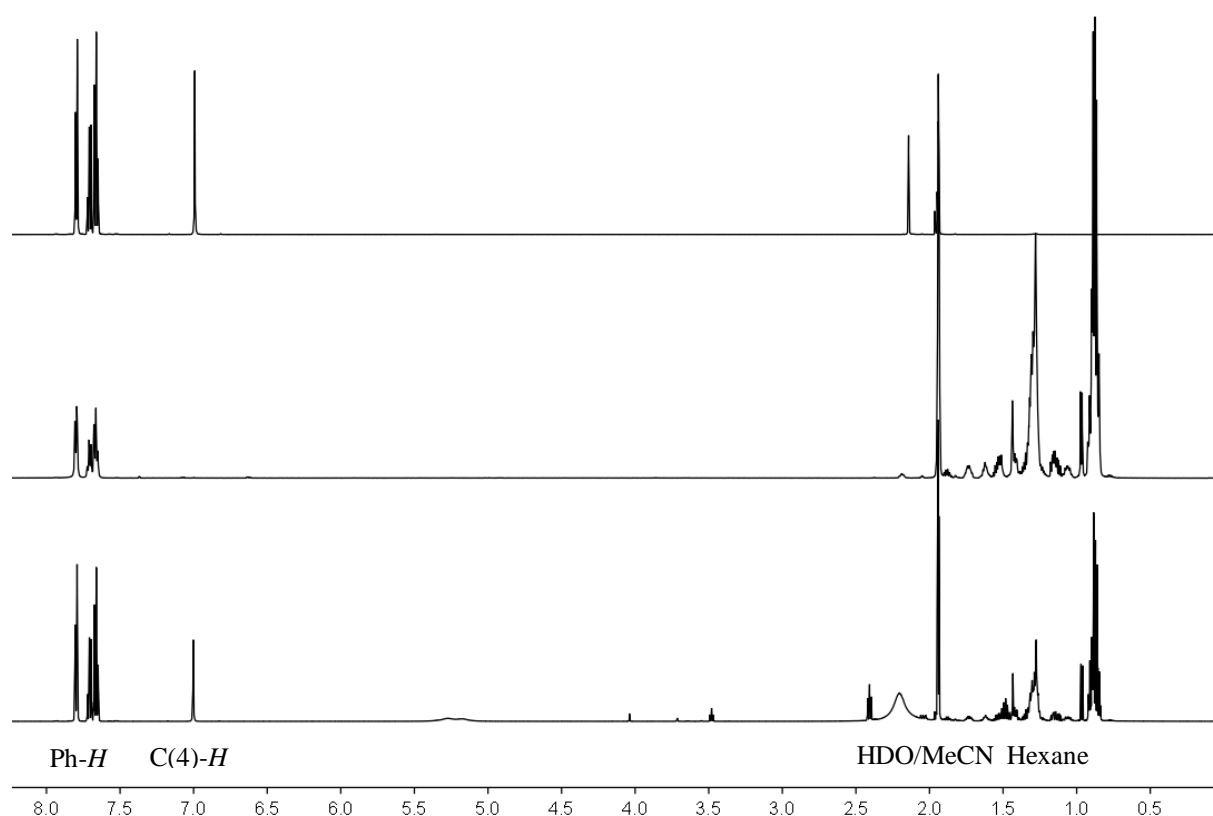
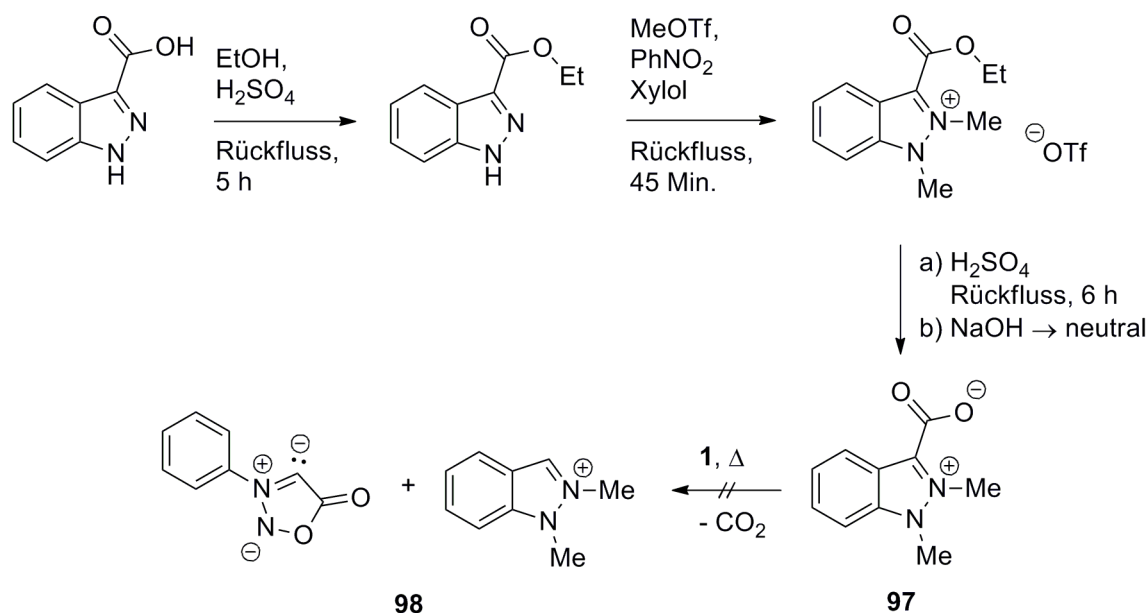


Abbildung 66: Gegenüberstellung der ¹H-NMR-Spektren von **1** als dem reinen Edukt (oben), **83** (mittig) und **83**+H₂O und Filtration (unten). Gemessen mit 600 MHz bei 25 °C in MeCN, d₃. Zur Deprotonierung wurde MeCN, d₃ + 0.1% TMS verwendet, zum Spülen nach dem Filtrieren MeCN, d₃ ohne TMS.

11.3 Ein anderer Weg zu Sydnoncarbenen?

Da bisher die zweifelsfreie Auffindung des freien Carben-C(4)-Kohlenstoffsignals im ¹³C-NMR-Spektrum nicht möglich war, wurde versucht mittels des Betains **97** durch eine „gekreuzte Carbensynthese“ hier Abhilfe zu schaffen.



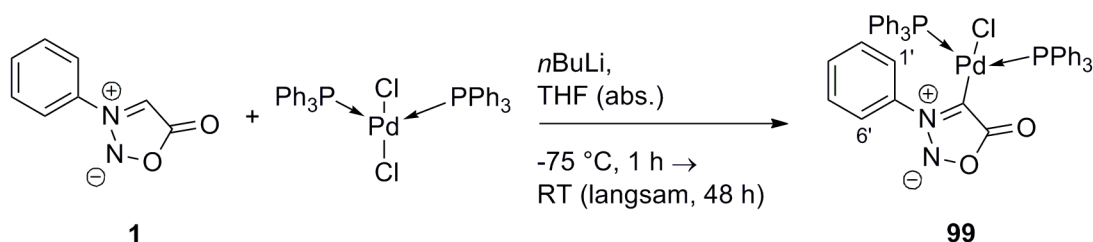
Schema 33: Deprotonierung mittels des Betains **97**. Synthese des Betains nach SNOVDOVYCH^[58].

Zur Decarboxylierung wurde in einem ersten Versuch Acetonitril herangezogen, hier zeigte sich allerdings keine befriedigende Umsetzung. In DMSO konnte bereits nach einer Stunde bei 60 °C eine kräftige orange Färbung der überstehenden Lösung beobachtet werden. Im Spektrum machte sich dies jedoch ebenfalls nicht bemerkbar. Als größtes Problem in dieser Synthese stellte sich das Kristallwasser des Betains **97** dar. Eine Trocknung mit Toluol als Schleppmittel und nachfolgende Trocknung im Hochvakuum zeigten keinen Erfolg.

Als ein weiterer Versuch wurde *N*-Phenylsydnon (**1**) mit DBU (20%iger Überschuss) in deuteriertem und absolutiertem Acetonitril im NMR-Röhrchen zusammengeben. Hierbei zeigte sich jedoch keine Reaktion. Auch ein Versuch mit DMAP und 4-Brom-*N*-phenylsydnon (**44**) brachte kein Ergebnis. Eine Wiederholung mit 4-Jod-*N*-phenylsydnon (**29**) lieferte ebenfalls kein elektrophiles Carben.

11.4 Abfangen des anionischen Carbens mittels Palladium

Um den Carbencharakter der deprotonierten Sydnone zu belegen, wurde selbiges mit [PdCl₂(PPh₃)₂] abgefangen.



Schema 34: Abfangreaktion für das anionische Sydnoncarben mit $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Rechts: Nummerierung der *ortho*-ständigen Protonen des Sydnonphenylringes.

Das Produkt wurde nach 48 Stunden abfiltriert, mit THF gewaschen und in Chloroform aufgenommen und getrocknet; die Ausbeute betrug 53%. Durch die Verwendung von LHMDS kann die Ausbeute bei sonst gleichen Bedingungen auf 68% gesteigert werden. Die Synthese in absolutem Diethylether bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gelingt nicht, hier können aber die Carboxylate (s. Kapitel 10) und Selenether (s. Kapitel 8) dargestellt werden. Das Löslichkeitsverhalten des chlortragenden Komplexes unterscheidet sich deutlich von dem des entsprechenden bromtragenden. Für die NMR-Analytik konnten nahezu 30 mg in Chloroform gelöst werden, gegenüber den etwa 10 mg für den bromtragenden Komplex **56** eine deutliche Verbesserung.

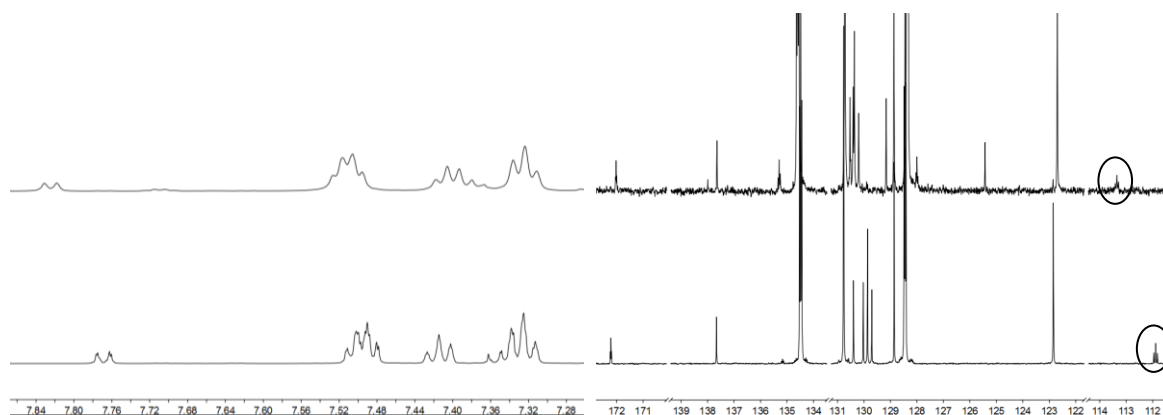


Abbildung 67: Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Spektren (links) und ^{13}C -NMR-Spektren (rechts) von **56** (oben, Signaldopplungen sind hier auf das Vorhandensein des *cis*-Produktes zurückzuführen) und **99** (unten). Markiert ist jeweils das Sydnon-C(4)-Kohlenstoffatom.

Die Protonenspektren ähneln sich sehr, lediglich das Multiplett der $\text{HC}(1')$ - und $\text{HC}(6')$ -Protonen (s. Schema 34) erscheint etwas hochfeldverschoben. Sehr ähnlich verhält es sich bei den Kohlenstoffspektren. Hier beträgt die Verschiebungsdifferenz zwischen den $\text{HC}(1')$ - und $\text{HC}(6')$ -Kohlenstoffatomen von **56** und **99** jedoch nur 0.1 ppm. Die Verschiebung des C(4)-Kohlenstoffatoms am Sydnonheterozyklus sticht jedoch heraus. Gegenüber dem Komplex **56** ist es bei **99** um 1.5 ppm in Richtung des Hochfeldes verschoben. Die Verschiebungsdifferenz für das C(5)-Kohlenstoffatom beträgt hingegen nur 0.20 ppm in Richtung auf das Tieffeld für

99, was den Verschiebungsdifferenzen der anderen Kohlenstoffatome sehr ähnlich ist. Der Unterschied in der Bindungslänge C(5)–O(6) beträgt für **99** +0.3 pm gegenüber **56**. Die Bindungslänge C–Pd ist sowohl für **99**, wie auch für **56** 2.00 Å. Der Winkel C(5)–C(4)–Pd unterscheidet sich für die beiden Strukturen mit 0.6 ° ebenfalls nur marginal.

Das *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylreste des Triphenylphosphins zeigt mit einer um etwa 0.50 ppm größeren Hochfeldverschiebung ebenfalls eine etwas stärkere Beeinflussung durch das Chloratom. Hier spiegelt sich dies in einer geringfügigen Verkürzung der mittleren Pd–P-Bindungslänge um 0.4 pm wieder. Die C–P-Bindungen sind im Mittel um 0.1 pm verkürzt.

Der größte Unterschied zwischen **56** und **99** liegt in der etwas veränderten Geometrie des Sydnonphenylringes in der Festphase. Die Phenylringe sind annähernd um 90 ° gegeneinander gedreht (+57.03 ° für **56** und -57.85 ° für **99**).

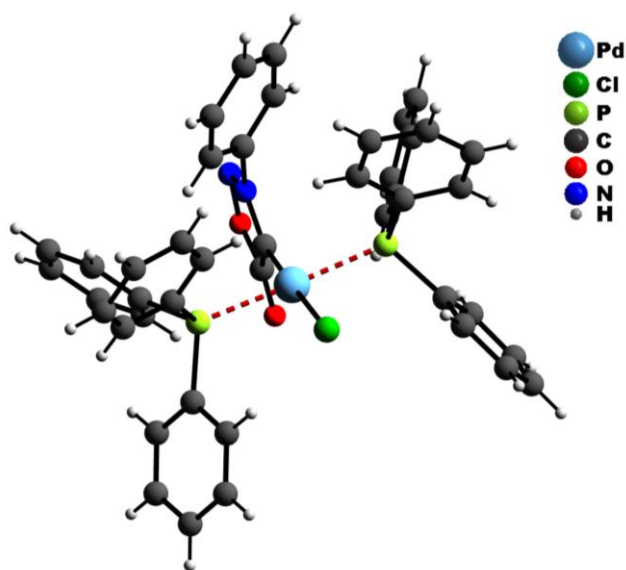
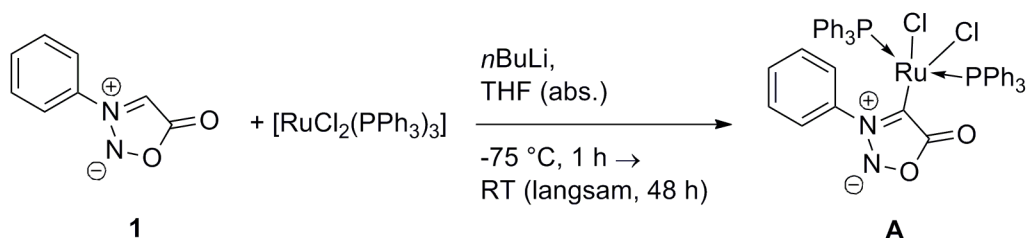


Abbildung 68: Röntgenstruktur des *trans*-Chlor(sydnon-4-yl)-bis-triphenylphosphin-palladium(II) (**99**).

Das cis- / trans-Verhältnis beträgt hier 0.9 : 99.1 und wurde, wie bereits beschrieben, über das Verhältnis der beiden Isomere im ^{31}P -NMR-Spektrum ermittelt.

11.5 Abfangen des Carbens mittels Ruthenium

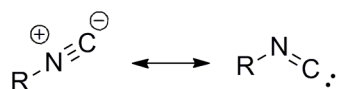
Eine weitere Möglichkeit zum Abfangen des Carbens könnte in der Verwendung von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ und **1** liegen. Die Reaktion wurde entsprechend dem Schema 35 durchgeführt.



Schema 35: Synthese eines Sydnon-Rutheniumkomplexes.

Das ^1H -NMR-Spektrum entsprach dabei den Erwartungen (drei große Multiplettsignale für die PPh -Protonen, drei kleine Multiplettsignale für die Sydnon-Ph-Protonen jeweils im Verhältnis 2 : 2 : 1). Durch das Ruthenium erscheinen die Kohlenstoffsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum verbreitert, was die Detektion von quartären Kohlenstoffatomen mit oft langen Relaxationszeiten verhindert. Eine sichere Zuordnung ist so nicht möglich.

Wenn, wie gezeigt werden konnte, nicht notwendigerweise die Geometrie und Art der Molekülorbitale den Charakter eines Carbens ausmachen – und Phenyllithium zählt sicher nicht zu den Carbenen – dann kann BRESLOW mit seiner provokativen These „Isonitrile sind strukturelle Hybride aus einer Carben- und einer ionischen Form“^[27] durchaus Recht haben.



Schema 36: Postulat einer Carbengrenzstruktur des Isonitrils nach BRESLOW^[27].

12 Aromatizität

12.1 Semiempirische Methode

Der Begriff der „Aromatizität“ ist – mehr noch als andere Begrifflichkeiten in der Chemie – sehr stark auf eine Definition angewiesen. Nach der Definition der IUPAC ist eine

Delokalisation von π -Elektronen zwingend notwendig^[211]. Dies zeigt sich daran, wie gleichmäßig die Bindungslängen im Ring verteilt sind. Je ähnlicher sich die Bindungslängen sind, desto aromatischer ist auch die Verbindung. Diese, eher strukturellen, Merkmale nutzten beispielsweise Aromatizitätsindices wie der nach BIRD^[93,97,100].

Für eine Auswahl an Sydnonen ergeben sich hiernach die in der folgenden Tabelle aufgeführten Werte.

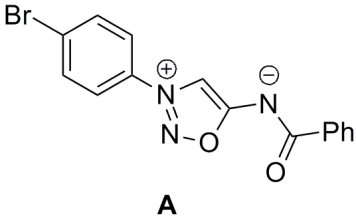
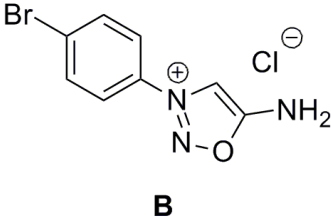
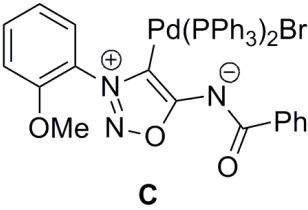
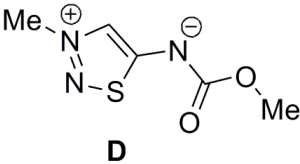
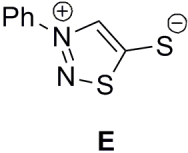
Sydnon	I_A	
30	57 ₆₇	 <p>A</p>
13	58 ₆₄	
1^a	58 ₆₇	 <p>B</p>
29	58 ₆₆	
56	58 ₆₇	 <p>C</p>
34^b	60 ₇₀	
61^c	61 ₇₂	 <p>D</p>
74^d	61 ₇₂	
A^d	64 ₇₅	 <p>E</p>
B^d	65 ₇₇	
C^d	65 ₇₇	
D^e	81 ₈₃	
E^f	88 ₉₈	

Tabelle 13: Bird'sche Aromatizitätsindices für einige Sydnone und Sydnonimine. ^a: [116], ^b: Mittelwerte d. Bindungslängen aus zwei spektroskopisch nicht äquivalenten Molekülen, ^c: [212], ^d: [163], ^e: [213], ^f: [214]. Tiefgestellt: Veränderte Werte für *a* und *b*^[96].

Der BIRD'sche Aromatizitätsindex erlaubt die Betrachtung eines elektronischen Effektes, da solche Dinge wie induktive und mesomere Effekte bereits in die Bindungsordnung durch die Konstanten *a* und *b* eingeflossen sind (SCHOMAKER-STEVENSON-Beziehung). Der I_A -Wert korrelierte einerseits gut mit der diamagnetischen Suszeptibilität Λ , andererseits ist mit der Resonanzenergie E_R auch eine Korrelation möglich – mit der chemischen Verschiebung des ^{15}N -Kernes allerdings nicht^[215].

Die auf Röntgenstrukturanalysen basierenden Indices aus Tabelle 13 zeigen, insbesondere beim Vergleich mit anderen Systemen wie Oxazol ($I_A = 47$), Furan ($I_A = 53$), 1,3,4-Oxadiazol ($I_A = 62$), Thiophen ($I_A = 81.5$) und Pyrazol ($I_A = 90$)^[97], dass eine Einordnung der Sydnone

im Bereich von Furan und 1,3,4-Oxadiazol möglich sein sollte. Die entsprechenden schwefelhaltigen Sydnone zeigen mit einem I_A von 81 (**D**) bzw. 88 (**E**) ein Verhalten, wie es beispielsweise für Thiophen oder Pyrazol erwartet wird. Gut zu erkennen ist der Anstieg der I_A -Werte von **30** hin zu *N*-Phenyl-dithiosydnon (**E**), dies korreliert sehr gut mit der Abnahme des Carbonylcharakters der C(5)=X(6)-Bindung. Ein Problem bei dieser Betrachtung ist allerdings gerade die Fokussierung allein auf strukturelle Aspekte, wodurch magnetische Bestandteile weitestgehend ausgespart werden. Zudem besteht eine gewisse Inkonsistenz zu anderen, ebenfalls auf der Bindungsordnung aufbauenden Methoden wie der nach POZHARSKII^[78]. Zudem ist die fehlende Korrelation mit ^{15}N -Verschiebungen ein Indiz dafür, dass eine Anwendung auf stickstoffhaltige Heterozyklen nur sehr begrenzt statthaft ist.

12.1.1 Der „Bond-Alternation-Coefficient“

Ein ebenfalls sehr populärer^[216], eigentlich für reine Kohlenwasserstoffe verwendeter Index, der BAC-Index („Bond-Alternation-Coefficient“)^[217], beschreibt sehr gut die Unterschiede in den Bindungslängen. Für Benzol mit annähernd gleichen Bindungslängen ist er 1, für 1,3-Butadien mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen ist er 0. Für das *N*-Mesitylsydnnon (**13**) ergibt sich $\text{BAC} \approx 0.65$, die *N*-Phenylsydnnon-4-carbonsäure (**86**) liegt mit $\text{BAC} \approx 0.57$ ähnlich und auch das *N*-(4'-Fluorphenyl)-4-jodsydnnon (**32**) zeigt mit $\text{BAC} \approx 0.65$ einen Wert zwischen 0 und 1. Das Thiophen (**119**) hingegen ergibt $\text{BAC} \approx -0.74^{\text{xxvii}}$. Die Ursache liegt in der Abstimmung des Indexes auf Kohlenwasserstoffe, bei denen Benzol als Maßstab dient:

$$\text{BAC} = 1 - 3.46 \left[\sqrt{\sum_i (R_i - R_{i+1})^2} \right]$$

Gleichung 9: „Bond-Alternation-Coefficient“ (BAC) als Aromatizitätsindex für Kohlenwasserstoffe.

Durch das Einfügen von Heteroatomen mit, von Kohlenstoff sehr abweichenden Atom- bzw. Kovalentradien und damit einer starken Diversifikation der Bindungslängen R_i , ist dieser Index für zweifelsfreie Aussagen über die eventuell vorhandene Aromatizität von Heterozyklen nicht geeignet.

^{xxvii} Zur Berechnung wurden die Bindungslängen aus den Röntgenstrukturanalysen herangezogen.

12.2 Rechnungen^[218]

Eine andere Möglichkeit, den Zugang zu Aromatizitätsindices zu erhalten, stellen neben der semiempirischen Methode nach BIRD die, über (DFT-) Rechnungen zugänglichen Indices dar. Hier bieten sich einerseits der NICS- (Nucleus Independent Chemical Shift), der HOMA- (Harmonic Oscillator Measure of Aromaticity) und der HOMHED-Index (Harmonic Oscillator Measure for Heterocycle Electron Delocalization) an. Bei der Berechnung^{xxviii} dieser Werte wurden die folgenden Moleküle zugrunde gelegt:

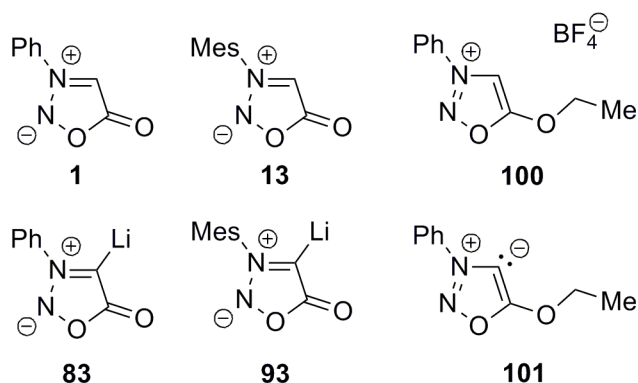


Abbildung 69: Den Rechnungen zugrunde liegende Moleküle.

Da die NICS(1)-Werte die beste Aussage über eine π -Aromatizität ermöglichen, werden sie nachfolgend mit den HOMA- und HOMHED-Werten verglichen. Bei der Betrachtung der Daten aus Tabelle 14 fällt die gute Korrelation zwischen den HOMA- und HOMHED-Werten mit einem sehr guten Regressionskoeffizient von $R^2 > 0.99$ auf.

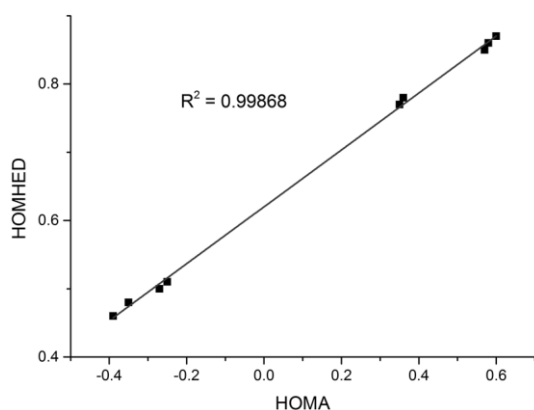


Abbildung 70: Es liegt eine sehr gute Korrelation von HOMA- und HOMHED-Werten vor.

^{xxviii} Die Geometrieoptimierung erfolgte mit B3LYP/6-311+G**.

	1	13	100	100*	83	83*	93	93*	101
NICS(1) [ppm]	-5.80	-5.82	-8.11	-8.01	-7.21	-6.27	-7.36	-6.77	-9.15
HOMA	-0.27	-0.25	0.60	0.58	0.36	-0.35	0.35	-0.39	0.57
HOMHED	0.50	0.51	0.87	0.86	0.78	0.48	0.77	0.46	0.85
dist _{exo} C=O	1.201	1.202	1.287	1.284	1.257	1.223	1.258	1.224	1.319

Tabelle 14: Vergleich von berechneten Aromatizitätsindices. *: Ohne Gegenion.

12.2.1 NICS(1)-Index

Bei der Korrelation von NICS(1)-Werten und den Bindungslängen der exozyklischen C=O-Bindung fällt ein linearer Zusammenhang auf, wie die Abbildung 71 verdeutlicht.

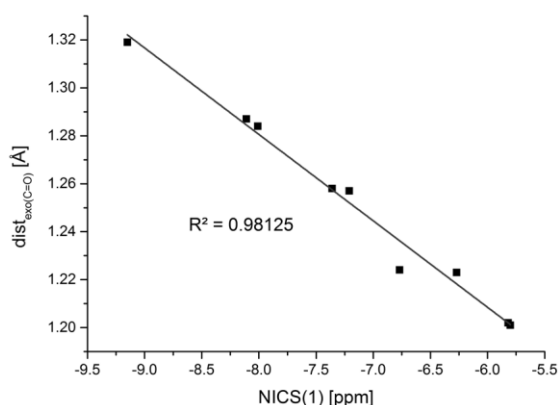


Abbildung 71: Korrelation von NICS(1)-Werten mit der berechneten Bindungslänge C(5)=O(6).

Diese Korrelation wird verständlich, wenn berücksichtigt wird, dass für einen Ringstromeffekt eine Delokalisation von π -Elektronen zwingend notwendig ist. Eine Carbonylgruppe zieht π -Elektronendichte aus dem Ring ab, wodurch eine Delokalisation nicht mehr gegeben ist – π -Elektronen werden in Richtung auf das Carbonylsauerstoffatom verschoben. Je größer folglich der Carbonylcharakter (je kürzer die Bindung C(5)=O(6)), je kleiner ist der NICS(1)-Wert und umso geringer ist auch der aromatische Charakter der entsprechenden Verbindung.

Die Aromatizität nimmt in der Reihe **1, 13, 83*, 93*, 83, 93, 100*, 100, 101** zu.

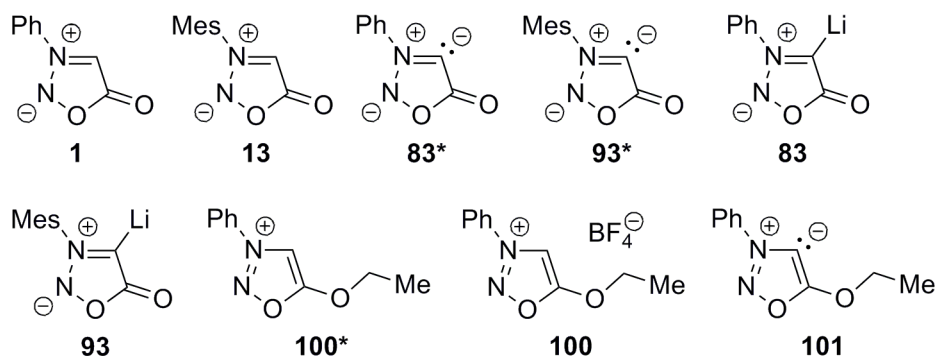


Abbildung 72: Ergebnisse der NICS(1)-Untersuchung.

12.2.2 HOMA-Index

Der HOMA-Index ist für die Testverbindungen nur in gewissen Grenzen verlässlich, da die Länge der C(5)-O(1)-Bindung länger ist, als die Referenzlänge des HOMA-Schemas. Die Ausnahme bilden **100**, **100*** und **101**. Zwischen dem HOMA- und dem NICS(1)-Index ist eine moderate Korrelation ($R^2 \approx 0.73$) erkennbar. Die Tendenz, welche aus dem NICS(1)-Index abgeleitet werden kann, zeigt sich – weniger stark ausgeprägt – auch im HOMA-Index. Die Aromatizität nimmt nach diesem Ansatz in der Reihe **93***, **83***, **1**, **13**, **93**, **83**, **101**, **100***, **100** zu.

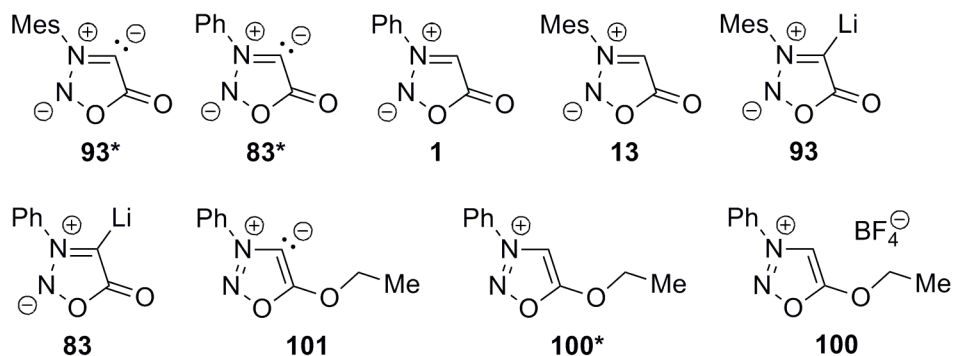


Abbildung 73: Ergebnisse der HOMA-Untersuchungen.

12.2.3 HOMHED-Index

Wie bereits beim HOMA-Index erwähnt, besteht auch hier das Problem, dass die Ring-C-O-Bindung länger ist, als die Referenzlänge. Die absolute Größenordnung der HOMHED-Werte

scheint aber realistisch zu sein^[111]. Die HOMA- und HOMHED-Werte zeigen eine sehr gute lineare Korrelation ($R^2 > 0.99$). Zwischen dem HOMHED- und dem NICS(1)-Index besteht eine moderate Korrelation ($R^2 \approx 0.76$). Wie KATRITZKY *et al.* jedoch feststellten, sind NICS-Werte u. U. nicht ohne weiteres mit anderen Kriterien für Aromatizität vergleichbar^[219].

Die Verbindungen **100**, **100*** und **101** zeigen mit HOMHED > 0.8 ein deutliches aromatisches Verhalten, die anionischen Carbene **83** und **93** weisen schon ein verringertes aromatisches Verhalten (HOMHED $\approx 0.77 - 0.78$) auf. Die Verbindungen **1**, **13**, **83*** und **93*** zeigen mit HOMHED ≈ 0.5 nur noch ein sehr schwaches aromatisches Verhalten.

12.2.4 Zusammenfassung

Die qualitativen Aussagen, sowohl aus den NICS(1)-, den HOMA-, sowie den HOMHED-Werten sind sich relativ ähnlich. Die Sydnone **100**, **100*** und **101** zeigen einen aromatischen Charakter, insbesondere wenn sie mit NICS(1)-Werten aus der Literatur^[104] verglichen werden^{xxix}. Der Urtypus des Aromaten, Benzol, weist mit -10.2 ppm einen nur unwesentlich größeren NICS(1)-Wert auf, als **101**. Ein Vergleich mit den drei Heteroaromaten Thiophen (-10.24 ppm), Pyrrol (-10.09 ppm) und Furan (-9.38 ppm) zeigt aber auch, dass eine Einordnung noch hinter Furan erfolgt. Das 2,3-Oxadiazol zeigt mit einem NICS(1)-Wert von -11.62 ppm eine noch größere Verschiebung. Die Werte der Sydnone sind typisch für substituierte Aromaten; 4-Aminophenol (-9.05), 4-Aminobenzoesäure (-8.80 ppm), 2-Aminobenzoesäure (-8.81 ppm) und 3-Aminoanilin (-7.85 ppm) liegen sehr nahe an den für die *O*-Ethylsydnone **100**, **100*** und **101** berechneten Werten. Für die übrigen Sydnone gilt, dass der aromatische Charakter in der Reihenfolge **93**, **83**, **93***, **83***, **13**, **1** immer weiter abnimmt. **1** und **13** sind demnach weniger aromatisch als Phosphol (-5.94 ppm). Die C=O-Bindungslänge bzw. der Carbonylcharakter ist hier für ein „Feintuning“ des aromatischen Charakters sehr entscheidend.

Das Gegenion Li^{\oplus} scheint eine Stabilisierung des anionischen Carbens **83** bzw. **93**, bzw. der negativen Ladung zu bedingen. Die Entfernung des Kations vergrößert die π -Donizität und verringert damit den aromatischen Charakter von **83*** und **93***. Im Falle des *O*-Ethylsydnons **100** hat die Entfernung des Anions BF_4^{\ominus} keinen signifikanten Einfluss auf den aromatischen

^{xxix} RB3LYP/6-311+G**

Charakter des Moleküls. Werden die deprotonierten Sydnone **83** und **93** reprotoniert, so steigt der Elektronenzug des Heterozyklus, wodurch die π -Donizität erhöht wird. Dies führt zu einem wenig aromatischen System, wie es **1** und **13** zeigen. Auch hier zeigt sich, dass der Substituent in Position 3 keinen nennenswerten Einfluss auf den Charakter des Heterozyklus hat.

Die Größe der Energielücke (ΔE) zwischen dem HOMO auf der einen, und dem LUMO auf der anderen Seite kann ebenfalls als ein Kriterium für Aromatizität angesehen werden^[78]. Ein „ideales“ aromatisches System ist vergleichsweise reaktionsträge und kann durch Licht im Vis-Bereich nicht angeregt werden. Benzol beispielsweise zeigt erst ab 264 nm eine Absorptionsbande (in Isooctan)^[77,220]. Thiophen als das heteroaromatische System zeigt bei 230 nm in Hexan eine Absorptionsbande^[221], für Furan liegt diese bei 216 nm in Hexan^[222]. Für Benzol beträgt die mit B3LYP / LACVP* berechnete Energielücke zwischen HOMO und LUMO $\Delta E = 6.79$ eV, bei Thiophen $\Delta E = 6.12$ eV und bei Furan bei $\Delta E = 6.64$ eV. Für Sydnone liegen die Energielücken im Bereich von etwa 4 eV (vgl. Kapitel 11.1).

12.3 Korrelation von ^{13}C -NMR- und Röntgenstrukturdaten

Die durch WITANOWSKI *et al.* eingeführte Methode zur Bestimmung des aromatischen Charakters einer heterozyklischen Verbindung basiert einerseits auf messbaren Parametern ($^1J(^{13}\text{C}_x-^{13}\text{C}_y)$ und $\text{dist}(\text{C}_x-\text{C}_y)$), die andererseits aber bereits elektronische und magnetische Anteile (magnetische Abschirmung, induktive und mesomere Effekte, etc.) in sich vereinen^[223]. Durch 1D-INADEQUATE-Messungen lässt sich die Kopplungskonstante bestimmen und durch die Röntgenbeugung am Einkristall ist die Bindungslänge zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen zugänglich.

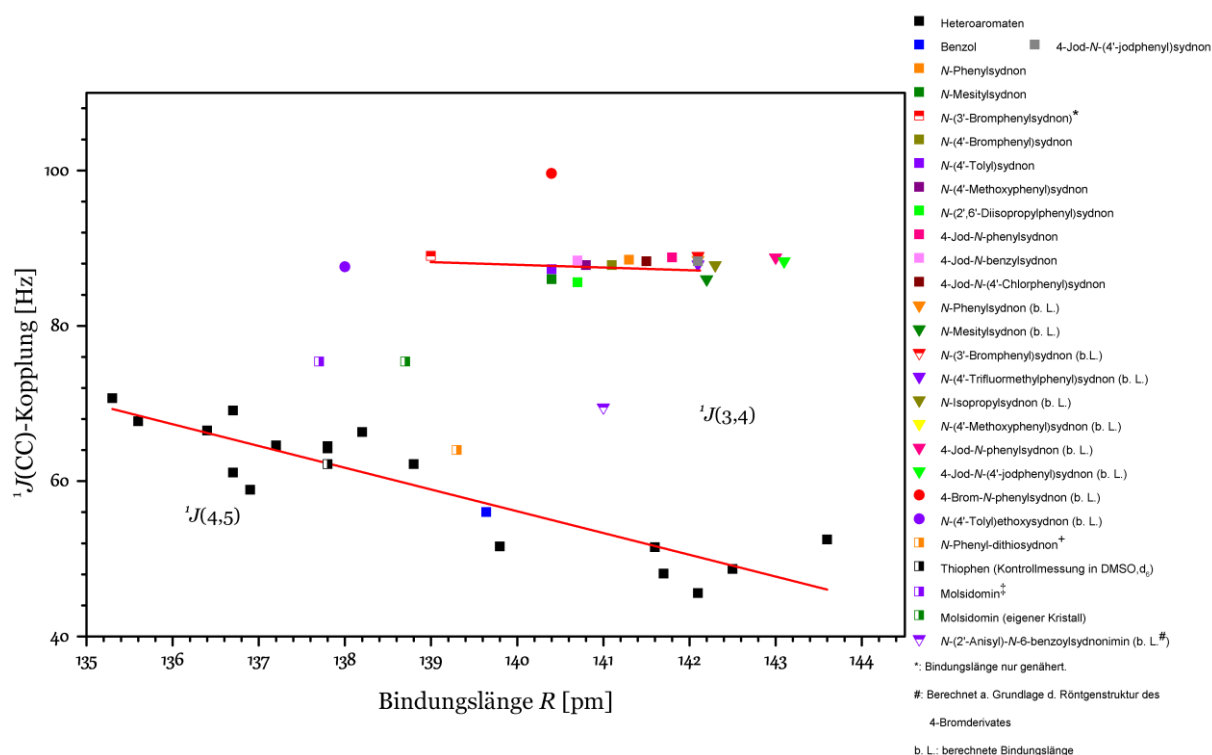


Abbildung 74: Korrelation von $^1J(\text{CC})$ -Kopplung und Bindungslänge. Die Daten für # stammen aus^[163]. Die Bindungslängen für * stammen aus^[224], +: Daten aus^[214], ‡: Daten aus^[212].

Die ursprünglich von WITANOWSKI *et al.* bestimmten Kopplungskonstanten und die von ihnen angegebenen Bindungslängen sind in schwarz dargestellt; als Solvens diente hierbei CDCl_3 mit einem Anteil von 20% (v/v) am Gesamtvolumen. Sydnone sind zwar in Chloroform löslich, jedoch nur bis zu etwa 40-50 mg. Für die INADEQUATE-Messungen wurden aber trotz 150 MHz und einem auf die erwartete Kopplungskonstante optimierten Messbereich mehr als 180 mg Probenmaterial benötigt. Um dies zu gewährleisten, wurde auf DMSO, d_6 ausgewichen. Die Verwendung von DMSO, d_6 sollte keinen großen Einfluss auf die Kopplungskonstante haben, wie mit einer Kontrollmessung von Thiophen in DMSO, d_6 bestätigt werden konnte. Da die Verwendung von DMSO die Gefahr von Reaktionen zwischen dem Lösemittel und dem (halogenträgenden) Analyten in sich birgt, wurden nach den jeweiligen Messungen erneut ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Sydnone reagieren hier nicht mit dem DMSO, lediglich bei der Vermessung des *N*-(4'-Tolyl)ethoxysydons musste auf MeCN, d_3 ausgewichen werden, da eine Reaktion mit dem Tetrafluorborat auftrat. Der „Uraromat“ Benzol liegt genau in dem durch die Heteroaromaten vorgezeichneten Bereich, in dem eine lineare Korrelation zwischen Bindungslänge und Kopplungskonstante gegeben ist. Im Falle der Sydnone ist ebenfalls eine Korrelation zu beobachten, jedoch liegt die Kopplungskonstante stets über der vergleichbarer Heterozyklen. Ein nichtaromatisches

System wie *N*-(4'-Bromphenyl)glycin-ethylester (**67**) weist eine Bindungslänge (aus einem Röntgenbeugungsexperiment an einem Einkristall) von 151.16(16) pm und eine Kopplung von 59.5 Hz auf. Abbildung 74 zeigt schön, dass die berechneten Bindungslängen immer etwas länger sind, als die gemessenen.

Das Bromatom im 4-Brom-*N*-phenylsydnon (**44**) hat mit 99.6 Hz eine deutlich größere Kopplungskonstante als die protonierten und jodierten Sydnone, die sich hier relativ ähnlich sind. Diese Ähnlichkeit wurde herangezogen, um weitere vergleichende Betrachtungen anzustellen (s. Kapitel 3).

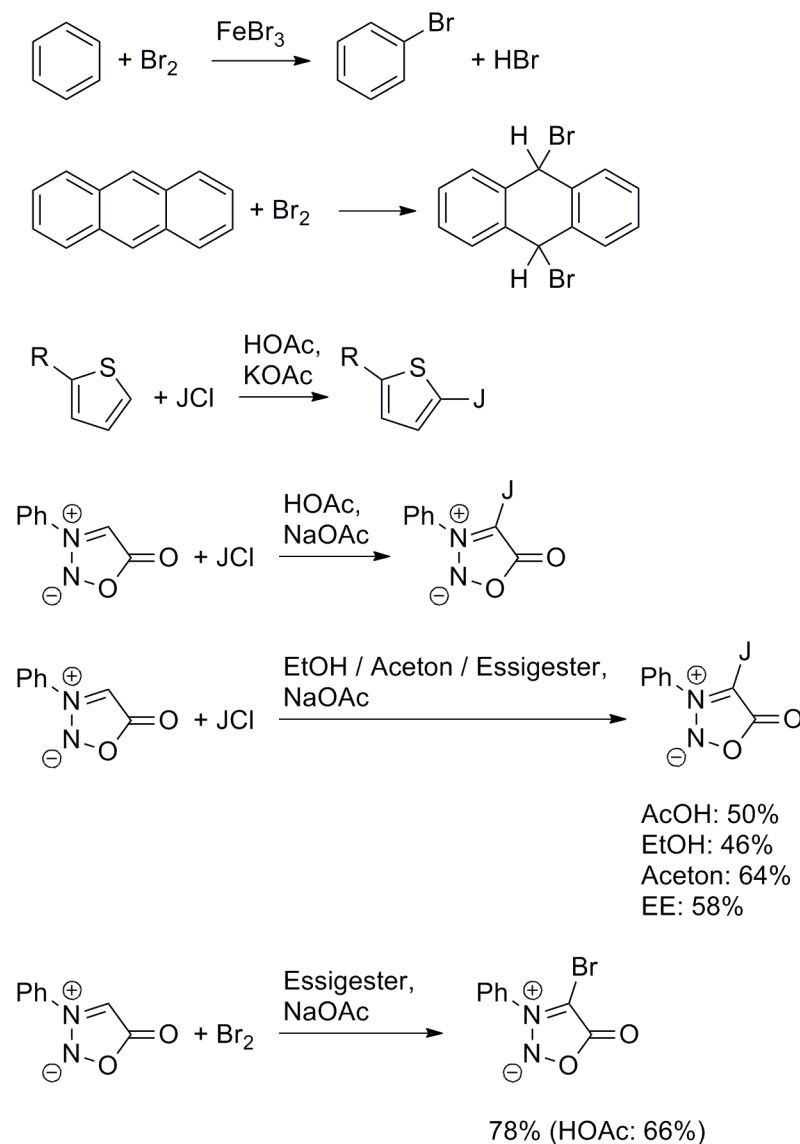
Abbildung 74 verdeutlicht sehr schön den bereits in den Kapiteln 12.1 und 12.2 beschriebenen Einfluss der Carbonylgruppe auf die Delokalisation der π -Elektronen. Durch die Substitution des exozyklischen Sauerstoffatoms gegen ein Stickstoffatom wird der Carbonylcharakter des C(5)-Kohlenstoffatoms herabgesetzt, was sich in einer Verminderung der Kopplungskonstante bemerkbar macht - für Molsidomin (**73**) sind dies 75.4 Hz und 137.7 pm^{xxx}. Noch größer wird der aromatische Charakter, wenn, wie es im *N*-Phenyl-dithiosydnon^[214] realisiert ist, beide Sauerstoffatome (Elektronegativität^{xxxi}: 3.61) gegen den sehr schwach elektronegative Schwefel (Elektronegativität: 2.59; zum Vergleich Kohlenstoff: 2.54) substituiert sind. Diese Zunahme des aromatischen Charakters macht sich in der Annäherung an den durch WITANOWSKI *et al.* beschriebenen Bereich bemerkbar.

12.3.5 Addition von Jod

Die Bromierung oder Jodierung einer Doppelbindung kann, je nach System, entweder über eine aromatische elektrophile Substitution (S_{E,Ar}), eine Addition (A) oder eine MICHAEL-artige Addition ablaufen. Die Übergänge sind hier allerdings oft fließend, wie die nachfolgende Aufstellung verdeutlicht^[104,225].

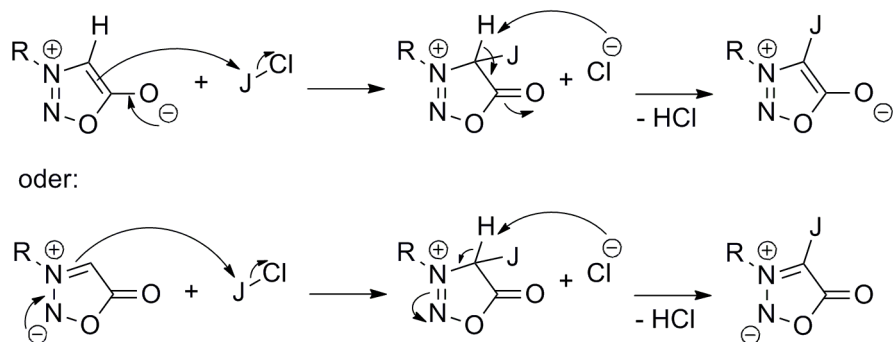
^{xxx} Die Bindungslänge wurde durch GIORDANO mittel Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt^[212].

^{xxxi} Die Elektronegativitätswerte in dieser Arbeit wurden der durch ALLEN bestimmten Skala entnommen^[194].



Schema 37: Substitution bzw. Addition von Halogenen an formalen Doppelbindungen.

Der „Uraromat“ Benzol lässt sich nur unter Zuhilfenahme eines Katalysators bromieren, die Jodierung gelingt nur über den Umweg der Sandmeyer-Reaktion und Erwärmen des Diazoniumsalzes in Gegenwart von Kaliumjodid. Anthracen lässt sich wie Cyclohexen sehr einfach durch Brom am mittleren Ring addieren. Thiophen als der Prototyp des Heteroaromaten kann mit einer moderat stark dissoziierenden Säure und Kaliumacetat als Puffer leicht jodiert werden. Ähnliches gilt auch für Sydnone, die mit Natriumacetat und Eisessig in guten bis sehr guten Ausbeuten jodiert werden. Ein Tausch des Solvens erbringt allerdings ebenfalls das jodierte Sydnon in vergleichbaren oder sogar besseren Ausbeuten. Hier ist folglich kein Katalysator (Protonen) zur Halogenierung notwendig. Auch die Bromierung gelingt mit Essigester in besseren Ausbeuten, als dies mit Eisessig der Fall ist. Ein möglicher Mechanismus der Jodierung bzw. Bromierung könnte wie folgt aussehen:



Schema 38: Zwei mögliche Mechanismenvorschläge für die Jodierung von Sydnonen.

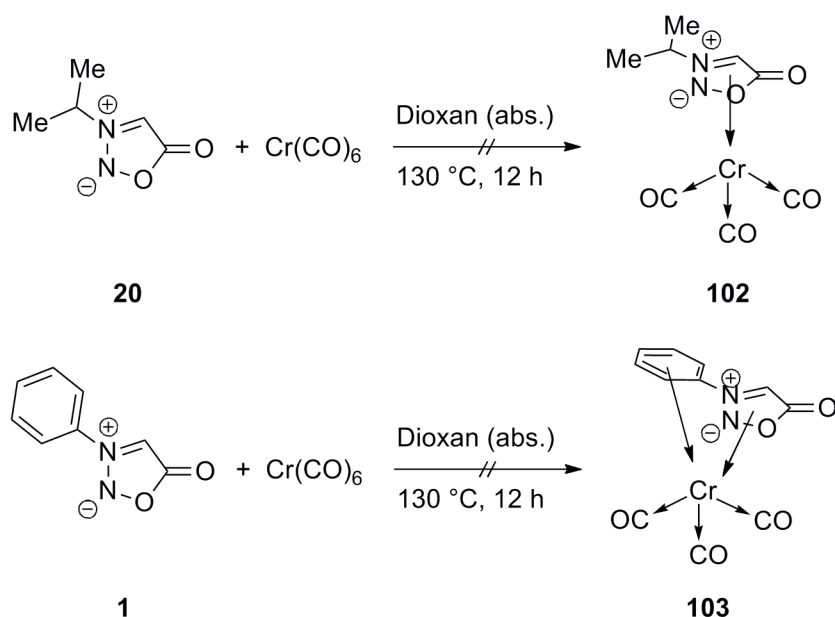
In beiden Fällen läge kein $S_{E,Ar}$ -Mechanismus zu Grunde, da in jedem Fall Elektronen entweder aus der Richtung des Olat-Sauerstoffatoms, oder vom Stickstoffatom N(3) in Richtung auf das Kohlenstoffatom C(4) verschoben werden müssen.

Die Jodierung führt, wie in Kapitel 3 gezeigt, zu einer erheblichen Hochfeldverschiebung, die durch den Schweratomeffekt alleine nicht erklärbar ist, vielmehr passt diese Verschiebung zu aliphatischen Ringsystemen^{xxxii}.

12.3.6 Charge-Transfer-Komplexe

Um Klarheit über die Elektronenverteilung und eine, wie auch immer geartete Verteilung der Elektronen zu bekommen, wurde die Synthese eines Chrom-tricarbonylkomplexes (**102** bzw. **103**) versucht. Diese Art von Charge-Transfer-Komplexen (CT-Komplexen) eignet sich sehr gut, um Ladungsdelokalisation und damit letztlich auch Aromatizität nachzuweisen^[227,228].

^{xxxii} Cyclohexan zeigt eine Verschiebung von 26.9 ppm (gemessen in $CDCl_3$ ^[121]), Jodcyclohexan hingegen eine von 32.8 ppm (gemessen in $CDCl_3$ ^[226]).



Schema 39: Versuch einen CT-Komplex zwischen einem Sydnon und Chrom-hexacarbonyl in einem Autoklaven darzustellen.

Die Synthese gelang nicht wie gewünscht, auch die Verwendung von *N*-Phenylsydnon (**1**) führte nicht zu einem Komplex. In allen Fällen konnte ein Chromcarbonylkomplex mit Dioxan über das IR-Spektrum nachgewiesen werden. Als zweites „Reaktionsprodukt“ konnte das entsprechende Sydnon zurückgewonnen werden. Ein Wechsel des Lösemittels ist schwierig, da die Temperatur hoch gewählt werden und das Lösemittel unpolar und nicht aromatisch sein sollte^[227]. Die Solvation des Sydnons muss jedoch gewährleistet sein. Als Alternative zum vergleichsweise feuchtigkeitsempfindlichen Chrom-hexacarbonyl wurde das Wolframäquivalent getestet; hier konnte ebenfalls keine Reaktion beobachtet werden.

Die nicht durchführbare Komplexierung ist ein weiterer Hinweis auf die nicht vorhandene Aromatizität des Heterozyklus, allerdings nur ein schwacher, da bei dem Versuch **1** zu komplexieren ebenfalls kein Produkt entstanden ist. Zu beachten gilt ferner das Chromcarbonyl, genauso wie beispielsweise Eisen- oder Molybdäncarbonyl, gut an π -Bindungen koordinieren^[229].

12.3.7 Ramanspektroskopie

Im Jahre 2000 berichteten WEST *et al.* über ihre Untersuchungen zur Delokalisation von π -Elektronen in stabilen Silylenen (Kohlenstoffanaloga zu Arduengocarbenen)^[230]. Sie

bezogen sich dabei auf sehr grundlegende Arbeiten von SHORYGIN^[231], sowie SCHMID *et al.*^[232,233]. Die Raman-Spektroskopie ist hierbei eine sehr empfindliche Detektionsmethode für eine π -Konjugation.

Das Raman-Spektrum von (**1**) zeigt bei 1592 cm^{-1} eine Bande, die zu einer aromatischen C=C-Streckschwingung gehört; diese Bandenlage ist nach SCHMID *et al.* typisch für substituierte Phenylringe^[232].

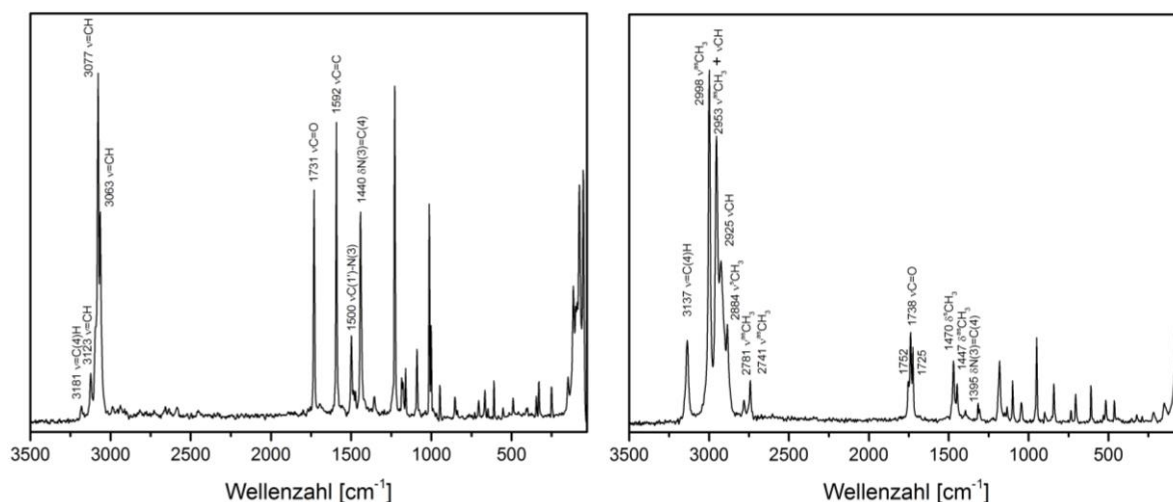


Abbildung 75: Raman-Spektrum von **1** (links) und **20** (rechts).

Das Raman-Spektrum von **20** zeigt hingegen kein Signal in diesem Bereich. WEST *et al.* konnten zeigen, dass für tetravalente Carbovorläufer, die formal über kein 6π -Elektronensystem verfügen, eine Verschiebung der C=C-Streckschwingung zu größeren Wellenzahlen auftritt^[234]. Für diese Systeme liegen die Wellenzahlen nicht in einem Bereich von etwa $1520\text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 1580\text{ cm}^{-1}$, sondern meist über 1600 cm^{-1} . Für die untersuchten Sydnone ist in diesem Bereich, mit Ausnahme der Bande im Falle von **1**, kein Signal detektiert.

12.4 *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon

Um einen etwaigen Ringstromeffekt im heterozyklischen Teil des Sydmons feststellen zu können, wurde das *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon (**14**) dargestellt^[23]. Dieses Molekül bietet grundsätzlich drei mögliche Konformationen im Hinblick auf die Stellung der Isopropylgruppen zum Heterozyklus. Die Möglichkeit, dass beide Methinprotonen in Richtung auf den Heterozyklus weisen, ist nach einer DFT-Rechnung die energetisch günstigste. Um 43.1 kJ/mol energiereicher ist eine Mischung aus zum Heterozyklus hin, und

von ihm weg zeigend. Der Fall, dass beide Methinprotonen vom Heterozyklus fort zeigen und stattdessen die Methylprotonen über dem Ring liegen, ist mit zusätzlichen 75.6 kJ/mol noch ungünstiger. Interessanterweise besteht nach den Rechnungen kein Unterschied zwischen den Energien im Vakuum und denen in Methanol und Acetonitril. Einzig in Chloroform zeigt sich eine Abnahme der Energie, insbesondere im Hinblick auf das Konformer **III**.

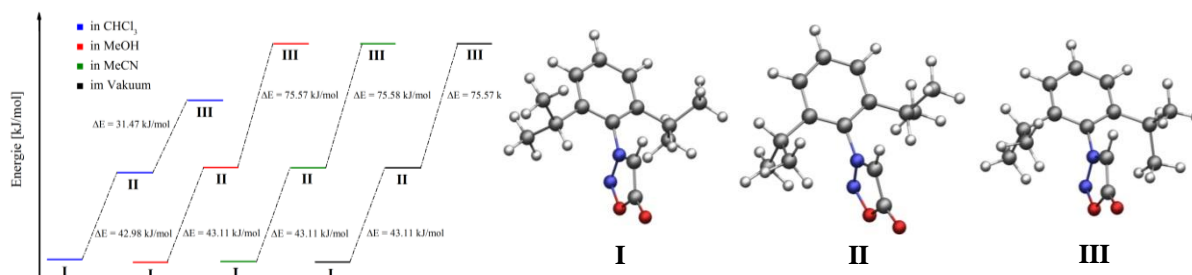


Abbildung 76: Energieunterschiede zwischen den drei Konformeren **14.I** - **14.III** (nicht maßstabsgetreu).

Eine Röntgenstrukturanalyse von **14** ergab dann auch tatsächlich **I** als das im Kristall stabilste Konformer in der Elementarzelle des Einkristalls.

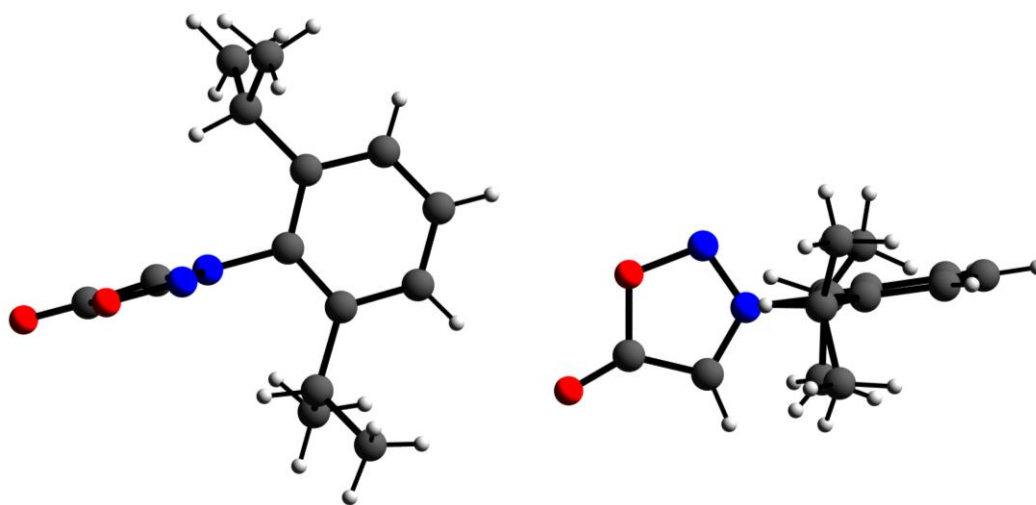


Abbildung 77: Die Röntgenstrukturanalyse von **14** zeigte das Konformer **I**.

Dies würde keine Aussage über einen eventuell vorhandenen Ringstrom im Heterozyklus gestatten. Die Untersuchung von **14** mittels der NMR-Spektroskopie zeigte jedoch einen interessanten Aspekt auf, wie Abbildung 78 verdeutlicht.

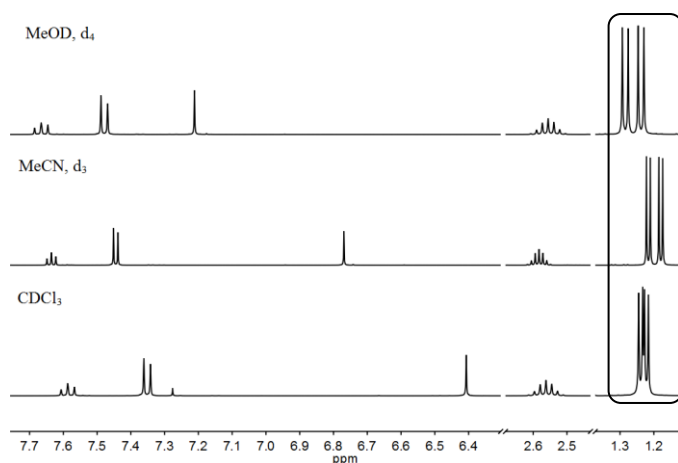


Abbildung 78: Aufspaltung der Signale der Methylprotonen (markiert) im ^1H -NMR-Spektrum.

Anhand von Abbildung 78 wird deutlich, dass in Abhängigkeit der Lösemittelpolarität nicht nur die Acidität des Sydnon-C(4)-Kohlenstoffatoms steigt, sondern auch die Aufspaltung des Signals für die Methylgruppen immer stärker wird^{xxxiii}. Wenn, wie die Röntgenstrukturanalyse und die DFT-Rechnungen nahe legen, das Konformer **I** vorliegt, dann dürfte es diese Aufspaltung in zwei unabhängige Dublettsignale nicht geben. Zu einer solchen Aufspaltung kann es jedoch kommen, wenn zwar eine chemische, nicht aber eine spektroskopische Gleichheit der Methylgruppen vorliegt. Diese Situation findet sich im Konformer **III** wieder, in dem sich jeweils eine Methylgruppe über der Ringebene des Heterozyklus befindet, und eine von diesem fort weist. In diesem Fall liegt das nächstgelegene Proton (hier am Beispiel des Sydnons **14** aus Kristalldaten in Chloroform berechnet) etwa 2.5 Å über der Ringebene.

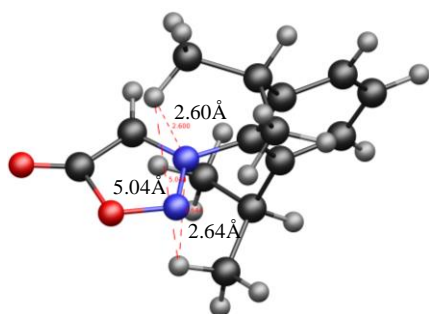


Abbildung 79: Aus den Kristalldaten berechnetes Konformer **III** (in einer Solvathülle aus Chloroform). Der Abstand des sich über dem Heterozyklus befindlichen Protons beträgt etwa 2.5 Å.

^{xxxiii} Der Abstand zwischen den beiden Dublettsignalen beträgt 2.2 Hz[†] (Chloroform), 15.2 Hz (Acetonitril)[‡] und 11.8 Hz[†] (Methanol); gemessen mit einer Protonenfrequenz von [†]: 400 MHz bzw. [‡]: 600 MHz. Die Chemische Verschiebung beträgt 1.24 und 1.22 ppm (Chloroform), 1.22 und 1.18 (Acetonitril) und 1.27 und 1.22 ppm (Methanol).

Unter diesem Aspekt betrachtet, zeigen die Signale der Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum keine signifikante Hochfeldverschiebung, wie es zu erwarten wäre, wenn ein Ringstromeffekt vorläge^[126,127].

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale von Methylkohlenstoffatomen, wie es nach den Erkenntnissen aus dem ^1H -NMR-Spektrum erwartet wird^{xxxiv}. Im Hinblick auf die Verschiebung der Methylkohlenstoffatome gibt es ebenfalls keine nennenswerten Unterschiede, sie liegen in einem Bereich um etwa 24.5 ppm und damit in einem für Methylkohlenstoffatome einer Isopropylgruppe typischen Verschiebungsbereich^[133].

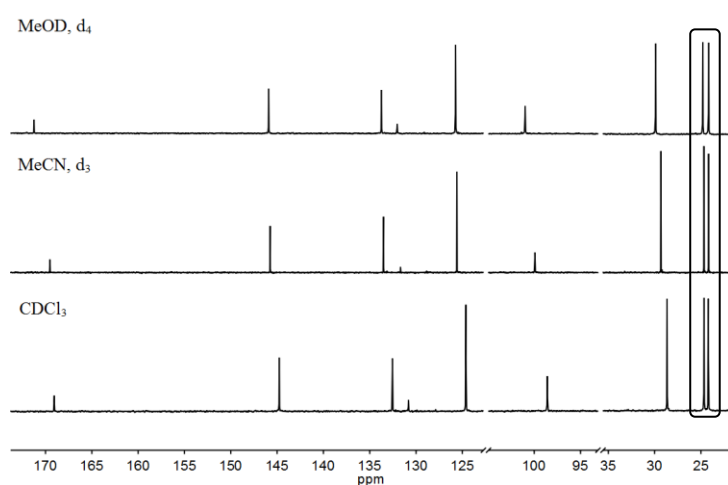


Abbildung 80: ^{13}C -NMR-Spektrum des Sydmons **14** mit den beiden separierten Methylkohlenstoffatomen (markiert).

MU *et al.*^[235] beschreiben für das 2,6-Diisopropyl-1,1'-biphenyl (**107**) eine chemische Verschiebung von 1.08 ppm^{xxxv}, was erheblich weiter ins Hochfeld verschoben ist, als dies bei **14** der Fall war (gemittelt: 1.23 ppm in Chloroform). CERFONTAIN *et al.* finden bei 1,3-Diisopropylbenzol (**104**) eine Verschiebung von 1.24 ppm in Chloroform^[236], was der hier beobachteten von (gemittelt) 1.23 ppm sehr nahe kommt. In diesem Fall liegen die Methylgruppen nicht im Anisotropiekegel des Benzolringes. CHAUMEIL *et al.* fanden für das Betain (**109**) eine Verschiebung von 1.08 ppm in Methanol^[237]. Das Pyridiniumsalz **108** weist mit 1.12 ppm (ebenfalls in Methanol gemessen) immer noch eine Hochfeldverschiebung gegenüber dem 1,3-Diisopropylbenzol auf. Für das Pyrazolderivat **110** fanden TANG *et al.* eine Verschiebung von 0.97 ppm in Chloroform^[238]. LI *et al.* geben für das 1,3,5-Triiso-

^{xxxiv} Der Abstand zwischen den beiden Signalen beträgt 46.0 Hz[†] (Chloroform), 74.8 Hz[‡] (Acetonitril) und 63.0 Hz[†] (Methanol); gemessen mit einer Frequenz von [†]: 100 MHz bzw. [‡]: 150 MHz.

^{xxxv} Gemessen in CDCl_3 mit 300 MHz.

propylbenzol (**105**) eine Verschiebung von 1.36 ppm (in Chloroform) an^[239]. Für die sehr ausgedehnten π -Elektronensysteme **111** und **113** fanden TANG *et al.* Verschiebungen von 0.88 bzw. 0.77 ppm^[238]. BUCHWALD *et al.* fanden für das Anisylderivat **112** eine Verschiebung von 1.15 ppm (in Chloroform)^[240].

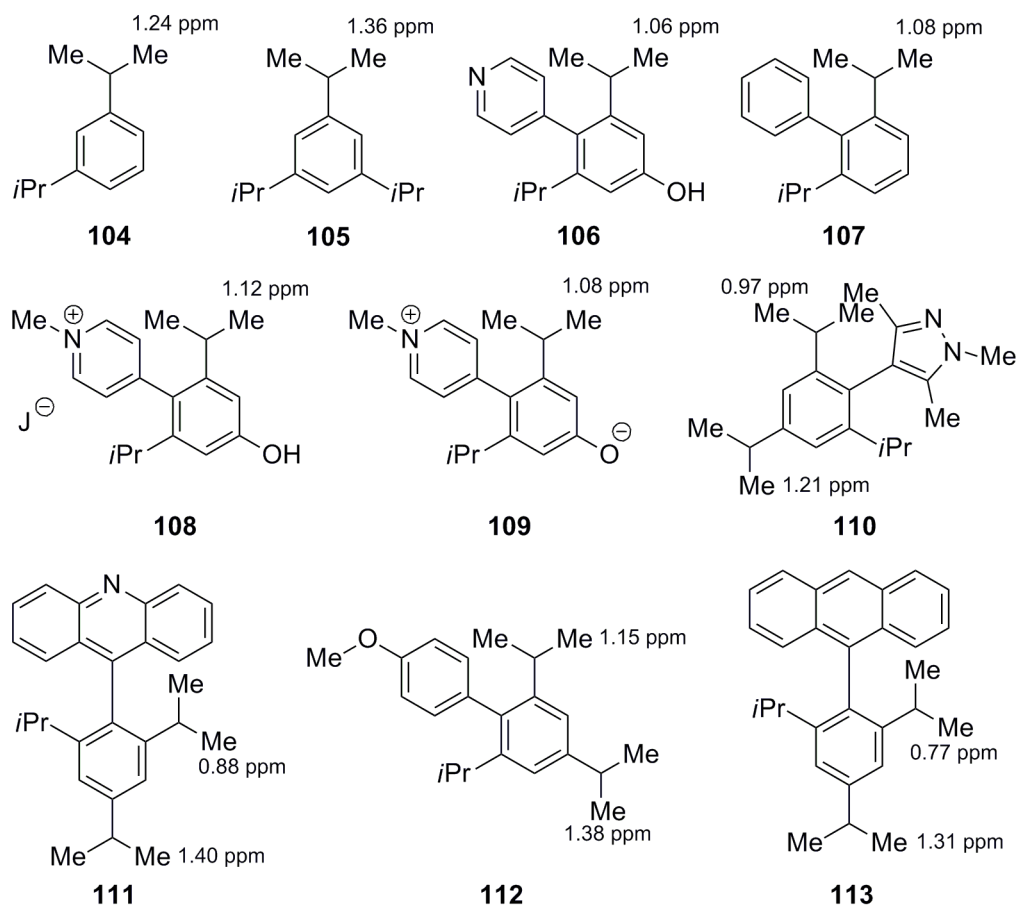
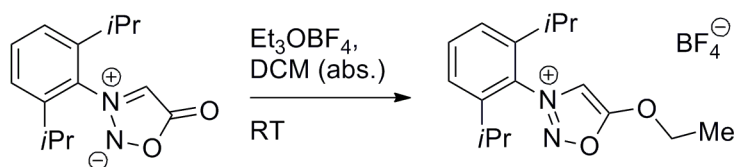


Abbildung 81: Verschiedene Beispiele für anisotrope Verschiebungseffekte.

Bis hierhin lässt sich festhalten, dass Sydnone nach den betrachteten Methoden über keinen nennenswerten aromatischen Charakter verfügen. Sie weisen weder einen Ringstromeffekt über der Ebene des Heterozyklus auf, noch verfügen sie über gleichmäßig lange Bindungen im Heterozyklus. Diese Eigenschaften, die ein (hetero-) aromatisches System normalerweise auszeichnen, treten bei Sydnonen nicht hervor. Als Grund hierfür kann die Carbonylgruppe angesehen werden, durch die es zu einer ungleichen Verteilung von π -Elektronen im Heterozyklus kommt.

12.4.1 *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)-*O*-ethylsydnon

Um die These der größeren Delokalisation von π -Elektronen durch eine Verminderung der Carbonyleigenschaften zu überprüfen, wurde das *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon analog dem Schema 9 aus Kapitel 4 mit Triäthylloxonium-hexafluorborat am exozyklischen Sauerstoffatom alkyliert. Das Produkt stellte sich als sehr viskoses Öl heraus, das sich nicht nur in Dichlormethan, sondern auch in Diethylether hervorragend löste. Die übliche Aufreinigung durch gründliches Waschen mit wasser- und sauerstofffreiem Ether konnte somit nicht durchgeführt werden, was folglich zu einem nicht absolut reinen Produkt führte.



Schema 40: *O*-Ethylierung von **14** zum Nachweis eines Ringstromeffektes im Heterozyklus nach der Alkylierung.

In Abbildung 82 sind die ^1H -chemischen Verschiebungen von Edukt und Produkt einander gegenübergestellt.

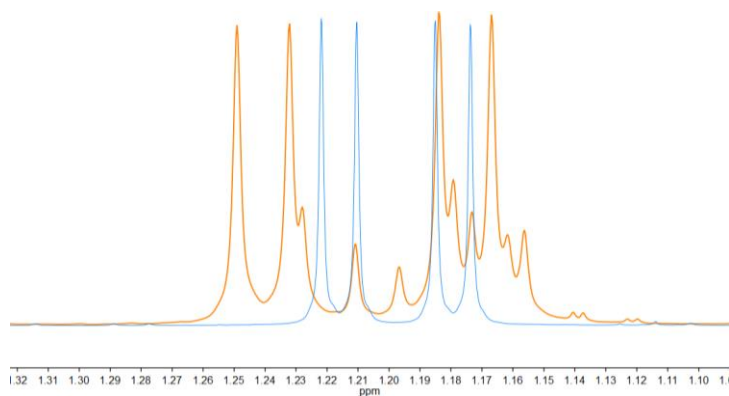


Abbildung 82: Veränderte ^1H -chemische Verschiebung zwischen dem Sydnon (**14**, blau) und dem *O*-alkylierten Sydnon (**114**, orange).

Es ist einerseits eine leichte Hochfeldverschiebung gegenüber dem nicht alkylierten Sydnon erkennbar, andererseits aber auch eine Tieffeldverschiebung der jeweils zweiten Methylgruppe. Dies kann mit einer etwas veränderten Geometrie innerhalb der beiden Isopropylgruppen zusammenhängen.

Wie BICKELHAUPT *et al.* zeigen konnten, macht sich der diamagnetische Ringstrom auch in der ^{13}C -chemischen Verschiebung bemerkbar^[241].

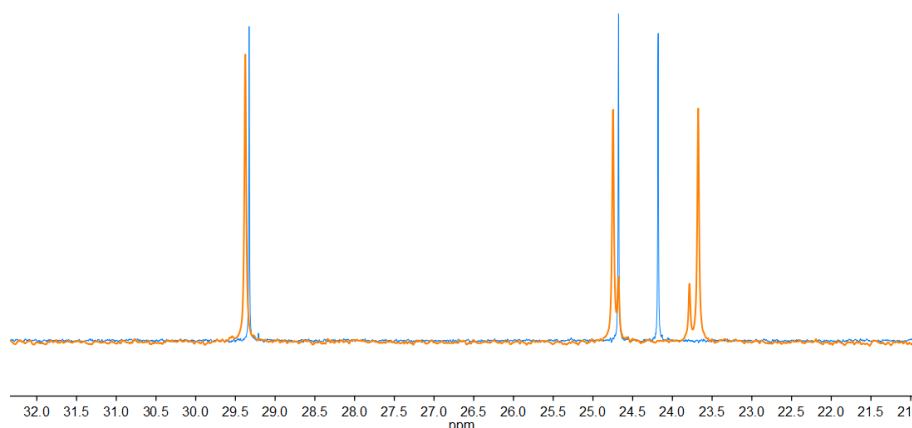


Abbildung 83: ¹³C-chemische Verschiebung des Sydnons (**14**, blau) und des *O*-Ethylderivates (**114**, orange).

Hier zeigt sich die Hochfeldverschiebung des *O*-Ethylsydnons (**114**) an jeweils der Hälfte der Methylgruppen sehr gut. Auf das Methinkohlenstoffatom ist nahezu kein Einfluss feststellbar. Durch die *O*-Alkylierung wird, wie in den Rechnungen gezeigt, die π -Elektronendonatoreigenschaft des Carbonylsauerstoffatoms gesenkt. Dies resultiert in einem größeren Ringstromeffekt, der sich in den chemischen Verschiebungen der Methylprotonen und -kohlenstoffatome niederschlägt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Sydnone über ein geringes aromatisches Verhalten verfügen, wie SIMAS *et al.* bereits argumentierten^[242]. Hierbei ist insbesondere die nur sehr eingeschränkte Delokalisation von π -Elektronen als Einflussfaktor zu nennen, wie dies oben dargelegt wurde. Die von BARBER *et al.* gemachten XPS-Messungen untermauern diese Feststellung ebenfalls^[119]. Wird die Delokalisation, beispielsweise durch die Addition eines Alkylrestes an das exozyklische Sauerstoffatom O(6) vergrößert, so steigt auch der aromatische Charakter. Auf diese Weise lässt sich das Verhalten der Verbindungen beispielsweise als Liganden in Katalysatoren steuern und besser abstimmen.

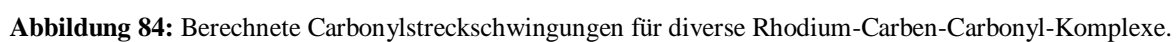
13 Rhodium

Die Synthese von Rhodiumkomplexen der allgemeinen Form *trans*-Carbonyl-(carben)rhodium(I) birgt die Möglichkeit in sich, die Stärke des Donorliganden – in diesem Fall des Carbens – über die Lage der Carbonylstreckschwingung im IR-Spektrum bestimmen zu können. Die Idee geht auf TOLMAN zurück, der 1970 erstmals über Donor-Akzeptor-Beziehungen in Verbindung mit Nickelcarbonylen berichtete^[243]. Die Verwendung von sehr toxischem Nickeltetracarbonyl als dem Praekomplex der Wahl, wurde nach einiger Zeit unpopulär, weshalb auf andere Vorläuferkomplexe, vorzugsweise Rhodium- und Iridiumkomplexe, ausgewichen wurde^[244,245,245,246]. Hier wird oft ein $[\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{Carben}]$ -Komplex eingesetzt, wobei nach HUYNH *et al.* ein Austausch von Chlor gegen einen anderen Halogenliganden keine große Veränderung bewirkt^[247].

In einer vorweg genommenen Betrachtung wurden die Carbonylstreckschwingungen der unten aufgeführten Komplexe berechnet^{xxxvi} und miteinander verglichen. In die Betrachtung wurden die Streckschwingungen, welche experimentell ermittelt wurden, ebenfalls mit aufgenommen^{xxxvii}. Gut zu erkennen ist, dass sich die Sydnnonkomplexe ebenfalls gut in diese Reihe einfügen, jedoch eine größere Streckschwingung, respektive eine größere Donoraktivität aufweisen.

^{xxxvi} LACVP* / BP86; die Schwingungen sind, wie in der gesamten Arbeit, nicht korrigiert.

^{xxxvii} Die Daten für die experimentellen Carbonylstreckschwingungen wurden^[246] entnommen.



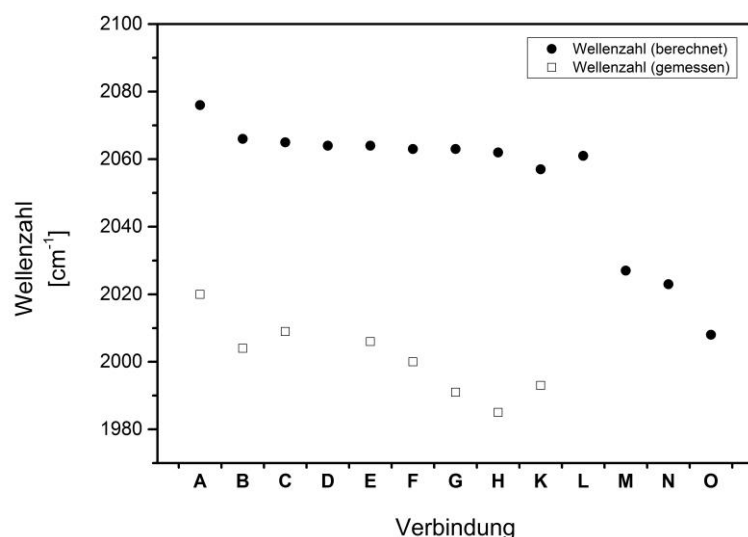
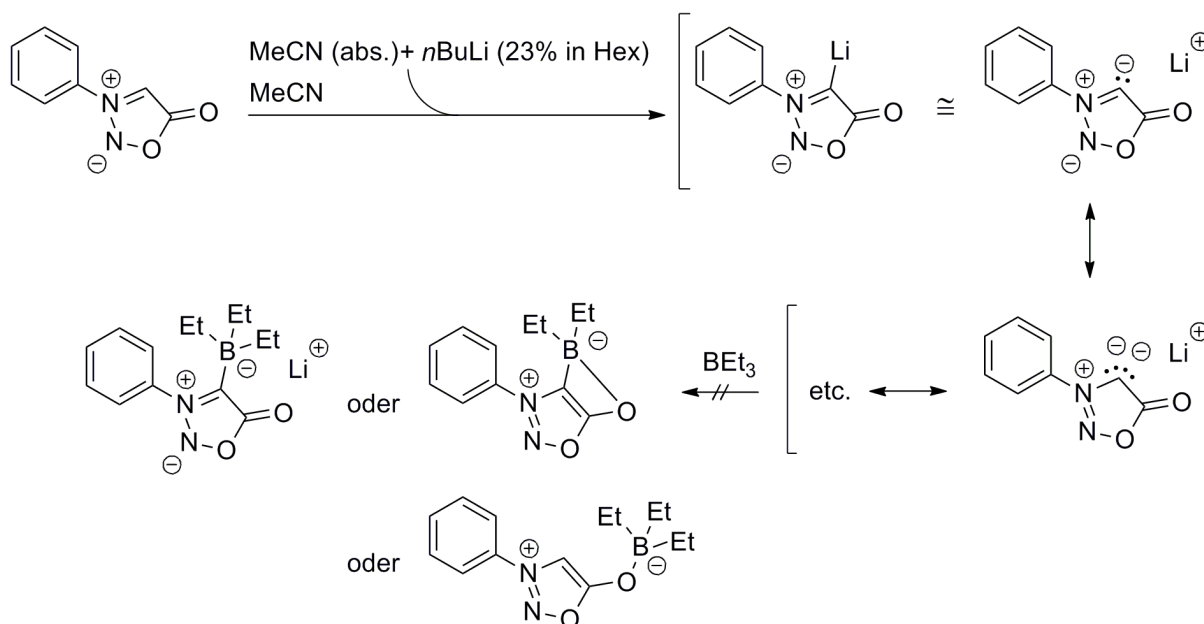


Abbildung 85: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener CO-Streckschwingung

Die berechneten und gemessenen Wellenzahlen variieren um 56 bis 77 cm^{-1} , wobei die berechnete Wellenzahl immer größer ist, als die gemessene. Anhand der oben aufgestellten Reihe ist gut erkennbar, dass ein entsprechender Rhodiumkomplex des *N*-Phenyl-*O*-ethylsydnons sehr gut in die Gruppe der bekannten Carbene passt. Die nicht alkylierten Sydnone ergäben hingegen Wellenzahlen, wie sie für den entsprechenden Komplex des Benzols zu erwarten wären. Es handelt sich bei Sydnonen also um vergleichsweise starke Donorliganden. Die Synthese eines Rhodiumkomplexes mit einem Sydnonliganden gelang jedoch bisher nicht.

14 Bor

In den letzten Jahren hat die Publikationsdichte mit einem Bezug zu Abfangreaktionen von *N*-heterozyklischen Carbenen mit Bor zugenommen. So konnte PIDLYPNYI beispielsweise ein Ylid durch die Reaktion von (Indol-2-yl)imidazoliumsalzen mit Natronlauge in Gegenwart von Triethylboran abfangen^[248], im Falle von mesomeren Betainen des Uracils gelang ZHANG ebenfalls eine Abfangreaktion mit Triethylboran^[249]; SADOW gelang die Synthese eines Ruthenium-boran-silan-Carbenkomplexes^[250]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diverse Versuche unternommen, Sydnon-Boran-Addukte zugänglich zu machen, interessanterweise scheint die Bindung zwischen dem Sydnon-C(4)-Kohlenstoffatom und dem Bor nicht stabil zu sein.

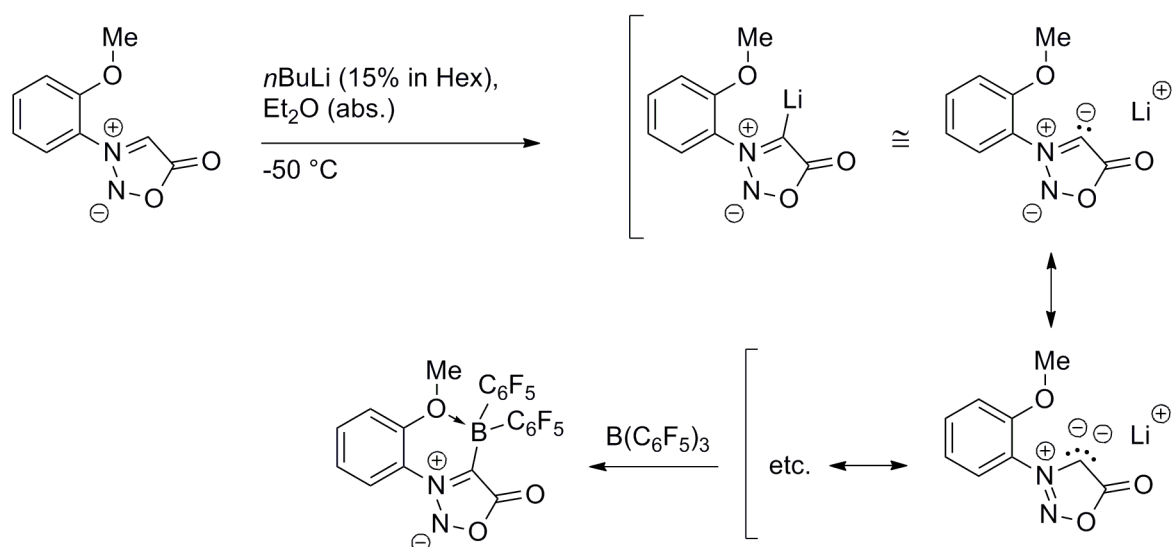


Schema 41: Ein Versuch zur Synthese von Sydnon-Boran-Addukten.

Der oben beschriebene Versuch wurde einerseits bei Raumtemperatur durchgeführt, andererseits aber auch in der Kälte. Hierbei wurde nicht reines Triethylboran, sondern in Hexan gelöstes, eingesetzt. In beiden Fällen gelang die Synthese nicht; nach dem Aufarbeiten wurde das Sydnon zurückgewonnen.

Die Verwendung von Triphenylboran, wie es bei ZHANG erfolgreich zum Einsatz kam^[249], führte ebenfalls nicht zum Erfolg. Der von LIU und HERZBERGER verwendete Ansatz mit Tris-(pentafluorphenyl)boran führte nach dem oben beschriebenen Schema ebenfalls nicht zum Erfolg^[251]. Eine Darstellung des Carbens in der Kälte (4-Brom-*N*-phenylsydnon, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, Et_2O (abs.) und *n*BuLi) und anschließendes Zugeben des Tris-(pentafluorphenyl)borans ergab ebenfalls das *N*-Phenylsydnon und nicht näher, da jeweils wenig Masse vorhanden war, untersuchbare Zersetzungsprodukte. Die Umsetzung des deprotonierten Sydmons mit Tris-(pentafluorphenyl)boran in Dioxan bei $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einem Autoklaven führte ferner ebenfalls nicht zum Zielprodukt, sondern zur vollständigen Zersetzung.

Ein neuer Ansatz besteht in der Verwendung von *N*-(2'-Anisyl)sydnon (**27**), welches durch die Ethergruppe einen stabilisierenden (koordinierenden) Einfluss auf das Boranaddukt haben sollte.

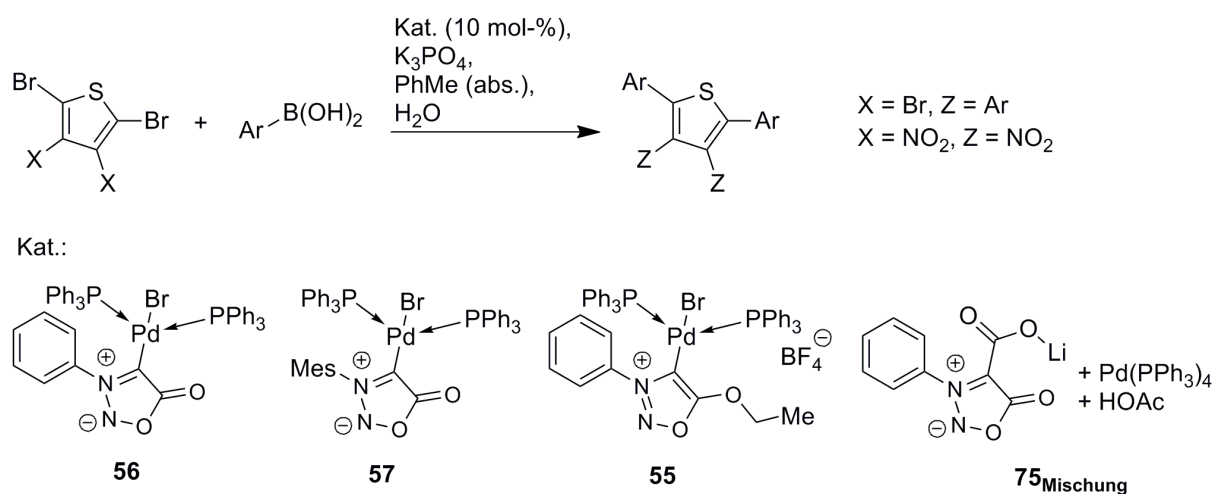


Schema 42: Alternative Route zu Sydnon-Boran-Addukten.

Diese Syntheseroute brachte bisher noch keinen Erfolg, hier könnte allerdings mit veränderten Bedingungen eine Möglichkeit zur Darstellung von Sydnon-Boran-Addukten bestehen.

15 Katalyse

Die Palladiumkomplexe der Sydnone wurden in SUZUKI-MIYAUURA-Kupplungsreaktionen auf ihr Potential im Hinblick auf Anwendungen in spezielleren Fällen der Katalyse untersucht. Es zeigte sich, dass sowohl sehr elektronenarme, als auch sterisch anspruchsvolle Systeme generiert werden konnten.



Schema 43: Synthese substituierter Thiophene durch SUZUKI-MIYAUURA-Kupplungsreaktionen.

Die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Boronsäuren wurden eingesetzt:

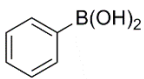
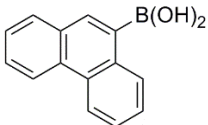
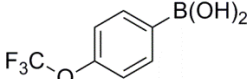
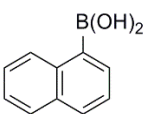
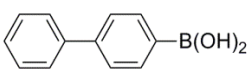
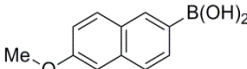
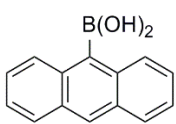
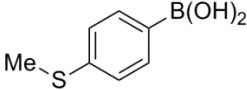
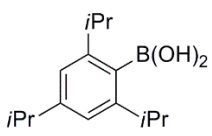
Nr.			Nr.			Nr.		
Boronsäure			Boronsäure			Boronsäure		
A			D			G		
								
B			E			H		
								
C			F			K		
								

Tabelle 15: Eingesetzte Boronsäuren.

15.1 Kupplungen mit 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen

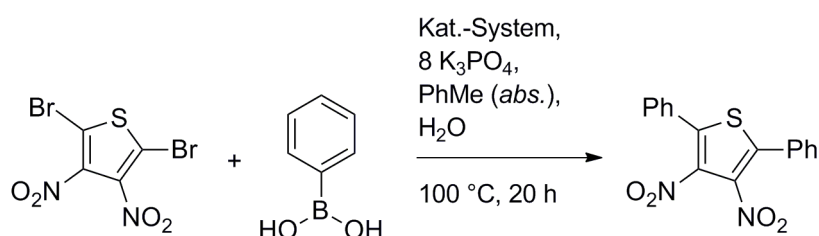
Entsprechend dem Schema 43 wurde das 2,5-Dinitro-3,4-dibromthiophen mit den in Tabelle 15 aufgeführten Boronsäuren gekuppelt. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Testreaktionen zusammengefasst. Zur Kontrolle wurde $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ebenfalls als ein Standardkatalysator, der sich bereits bei LANGER *et al.* bewährte^[252], eingesetzt.

Edukt	Produkt	Kat.	Ausbeute [%]	Edukt	Produkt	Kat.	Ausbeute [%]
A	115	Pd(PPh ₃) ₄	37 ^[253]	D	118	75Mischung	21
A	115	56	91	D	118	57	15
A	115	57	99	E	119	Pd(PPh ₃) ₄	< 1
A	115	55	85	E	119	56	69
A	115	75Mischung	95 ^[254]	E	119	75Mischung	62
B	116	Pd(PPh ₃) ₄	40	F	120	Pd(PPh ₃) ₄	59
B	116	56	80	F	120	56	74
B	116	55	79	F	120	75Mischung	66
B	116	75Mischung	17	G	121	Pd(PPh ₃) ₄	31
C	117	Pd(PPh ₃) ₄	0	G	121	56	84
C	117	56	0	G	121	55	85
C	117	55	0	G	121	75Mischung	82
D	118	Pd(PPh ₃) ₄	< 1	H	122	Pd(PPh ₃) ₄	56
D	118	56	18	H	122	75Mischung	41

Tabelle 16: Kupplungsreaktionen mit deaktiviertem Thiophen.

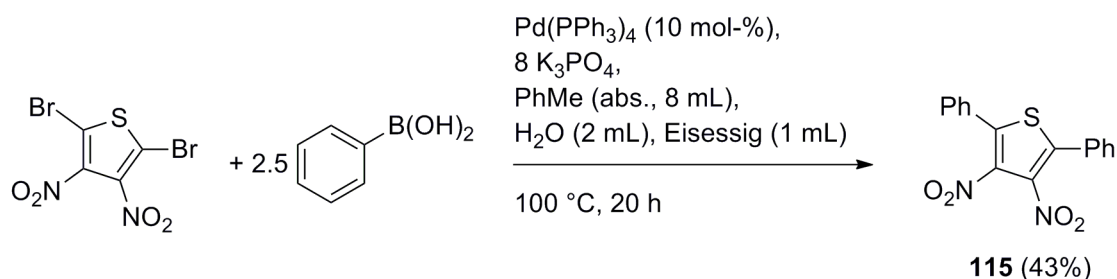
Die Ergebnisse zeigen die Effektivität dieser neuen Familie von Liganden sehr gut. Die Kupplung von 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen, welches durch die Nitrogruppen in den beiden β -Positionen sehr stark deaktiviert wurde, mit großen Substituenten zeigt gute bis sehr gute Ergebnisse. Lediglich die Kupplung mit Anthracen-9-boronsäure (**C**) und Supermesitylenboronsäure (**K**) gelang nicht. Hier wurde versucht durch einen Wechsel des Lösemittels zunächst auf *p*-Xylol (*abs.*) und dann auf *p*-Cymol (*abs.*) eine höhere Reaktionstemperatur (150 °C bzw. 180 °C) zu realisieren. In beiden Fällen wurde Anthracen bzw. Supermesitylen dargestellt. Auch ein Wechsel auf Dioxan (*abs.*) brachte keine Ausbeuteverbesserung. In all diesen Versuchen wurde das jeweilige protodeboronierte Produkt erhalten. Es ist bekannt, dass sowohl basische, als auch saure Bedingungen eine Protodeboronierung fördern^[255]. Eine weitere Möglichkeit stellt die Gegenwart von Metallen dar^[256]. WILLIAMS *et al.*^[257] und SANKARARAMAN *et al.*^[258] beschreiben eine Deboronierung durch NHCs. Da in der Reaktionsmischung sowohl Wasser, als auch eine (schwache) Base und ein Metallkomplex mit einem NHC vorhanden sind, kann hier die Abspaltung des Bors und damit eine schnelle Bildung des stabileren Anthracens bzw. 1,3,5-Triisopropylbenzols gegenüber der Bildung des Kupplungsproduktes bevorzugt sein; zumal das Kupplungsprodukt sterisch sehr gehindert ist.

Da im Rahmen dieser Arbeit auch mit Sydnnon-4-carboxylaten gearbeitet wurde, lag es nahe zu untersuchen, ob auch diese Verbindungen in Verbindung mit Palladium eine, gegenüber $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, gesteigerte katalytische Aktivität bewirken. Aus TGA-Untersuchungen ist bekannt, dass Carboxylate der Sydnone in der Festphase nach der Decarboxylierung destruiert werden. Dies stellt ein typisches Verhalten der Lithium Sydnnon-4-carboxylate dar (s. Kapitel 10). Etwas anders verhält es sich in Lösungen. Hier zeigten NMR-Experimente in feuchtem DMSO, d_6 eine, bei Raumtemperatur nur sehr langsam, bei 50 °C jedoch schnell ablaufende Decarboxylierung (s. Kapitel 10). Da Decarboxylierungsreaktionen in einigen Fällen bereits bei Raumtemperatur in Toluol ablaufen^[58], wurde versucht, das so intermediär entstehende Carben als Ligand an das Palladium zu binden^[254].


$$\text{Ph-N}^+\text{N}^-\text{O} + \text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$$

Die Ausbeute in diesem ersten Versuch lag jedoch bei nur 32% und damit im gleichen Bereich, wie dies mit reinem Pd(PPh₃)₄ der Fall ist (s. Tabelle 16). In einem weiteren Experiment wurde Eisessig hinzugegeben, was zu einer starken Ausbeutesteigerung führte (85%). Durch die Zugabe von Eisessig fällt der pH-Wert von annähernd pH = 12 auf pH = 4.6. So ist ein Lithium-Protonenaustausch möglich, der im Verlauf der Reaktion zur Sydnon-4-carbonsäure (**86**) führt. Basenfreie SUZUKI-MIYaura-Kupplungen sind nicht unbekannt^[259], jedoch ist ein relativ geringer pH-Wert selten, da im Katalysezyklus zur Aktivierung der Boronsäure in der Regel eine Base benötigt wird^[260] (s. Schema 48). In der kürzlich erschienenen Arbeit von WU *et al.* herrscht allerdings ebenfalls ein niedriger pH-Wert vor (ca. pH = 6)^[261].

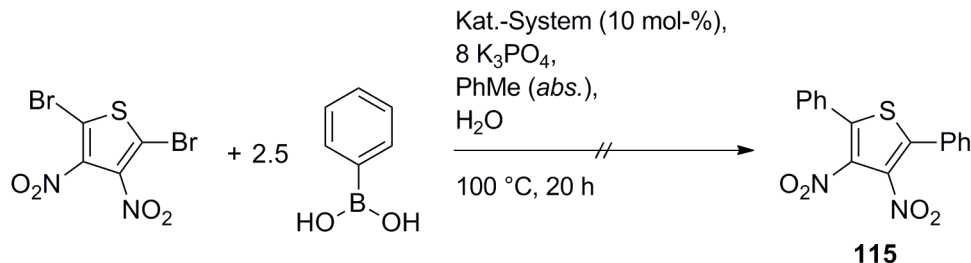
Um zu prüfen, ob grundsätzlich auch eine Reaktion unter leicht sauren Bedingungen mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ möglich ist, wurde das folgende Experiment unternommen:



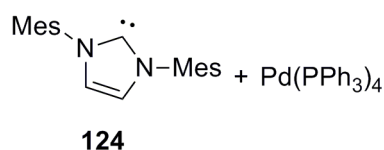
Schema 45: Referenzversuch zur leicht sauren SUZUKI-MIYAJURA-Kupplungsreaktion.

Auch in diesem Experiment konnte das Kupplungsprodukt **115** in akzeptablen Ausbeuten isoliert werden.

Mit der in Schema 45 vorgestellten Synthese sollte überprüft werden, ob das bei der Decarboxylierung intermediär entstandene Sydnoncarben (**83**) ggf. auch als Base fungiert. Daher wurde die Kupplung mit einem ARDUENGO-Carben (**124**) anstelle des Sydnoncarbans (**83**) durchgeführt.



Kat.-System:

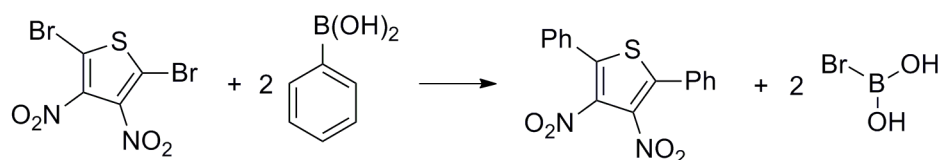


Schema 46: Versuch einer SUZUKI-MIYAJURA-Kupplung mit einem ARDUENGO-Carben.

Bei dieser Synthese konnte jedoch kein Produkt isoliert werden. Um zu überprüfen, ob der Komplex aus einem Mol Imidazolcarben und einem Mol $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ tatsächlich stabil ist, wurde dieser berechnet. Es zeigte sich hierbei jedoch eine so große Instabilität, dass die Rechnung nicht konvergierte. Das Carben muss hier im Gegenteil sogar als Inhibitor fungieren, da nicht einmal die etwa 35% Ausbeute erreicht werden können, die durch Verwendung von reinem $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ erzielt werden.

15.1.2 Berechnung der Energieunterschiede

Beispielhaft wurden für einige Dinitrothiophenderivate DFT-Rechnungen^{xxxviii} durchgeführt. Hierbei wurden Modellgleichungen, wie in Schema 47 gezeigt, verwendet. Sie beschreiben eine Mittelung der Reaktionsenergie über den gesamten Mechanismus und stellt damit lediglich eine grobe Abschätzung der Durchführbarkeit der Synthese dar.



Schema 47: Beispielhafte Modellgleichung für die Berechnung der Reaktionsenthalpie.

In der nachstehenden Tabelle sind Unterschiede in den Gesamtenergien (ΔE_{tot}) zu der oben beschriebenen Modellgleichung zusammengefasst.

	$\Delta E_{\text{tot}}(\text{Vakuum})$ [kJ/mol]	$\Delta E_{\text{tot}}(\text{Toluol})$ [kJ/mol]	$\Delta E_{\text{tot}}(\text{Dioxan})$ [kJ/mol]
Verbindung			
115	252.93	230.66	230.66
116	272.91	238.33	238.33
117	268.22	254.52	254.52
118	263.53	240.52	240.52
119	250.21	235.61	–*
120	202.48	230.52	230.52
121	239.38	277.58	219.67
125	103.96	176.67	176.67

Tabelle 17: Thermodynamische Berechnungen zur Reaktionsenthalpie der oben beschriebenen SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung. *: Hier konnte kein echtes Minimum gefunden werden.

Gut zu erkennen ist, dass zwischen der Energie, die notwendig ist, das 3,4-Dinitro-2,5-diphenanthrylthiophen (**118**) darzustellen, und der zur Bildung des entsprechenden Anthracylderivates (**117**) notwendigen lediglich ein Energieunterschied von etwa 4.7 kJ/mol besteht. Trotz dieses vermeintlich geringen Energieunterschiedes bewirkt eine Erhöhung der

^{xxxviii} Der verwendete Basissatz war LACVP*, als Funktional diente das Hybrid B3LYP. Für die Berechnungen mit Solvathülle wurden für Toluol die Dichte $\rho = 0.8622 \text{ g/mL}$ (25 °C)^[262] und die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 2.38$ (25 °C)^[263], für 1,4-Dioxan die Dichte $\rho = 1.0281 \text{ g/mL}$ (25 °C)^[264] und die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 2.209$ (25 °C)^[265] verwendet.

Temperatur oder einen Wechsel des Lösemittels nichts. Der Grund kann darin liegen, dass die Bildung eines Zwischenproduktes oder Übergangszustandes energetisch stark benachteiligt ist. Die Protodeboronierung ist hier stark bevorzugt. Die Synthese des Supermesitylenderivates (**125**) ist energetisch gegenüber den anderen Systemen eigentlich favorisiert, jedoch konnte hier wohl aus den gleichen Gründen nur das Triisopropylbenzol erhalten werden.

Eine weitere Auffälligkeit ist die große Übereinstimmung zwischen den Berechnungen in Toluol und Dioxan, obwohl die Dielektrizitätskonstanten, Molmassen und Dichten dieser beiden Solventien variieren. Der Grund hierfür liegt in der geringen Differenz der Dielektrizitätskonstanten ($\epsilon(\text{Dioxan}) = 2.38$ gegenüber $\epsilon(\text{Toluol}) = 2.209$). Die E_T^N -Werte variieren hier mit $E_T^N(\text{Dioxan}) = 0.164$ und $E_T^N(\text{Toluol}) = 0.099$ ebenfalls nur sehr wenig^[201]. Für die Katalyse macht der Unterschied zwischen den Lösemitteln – wenig komplexierend (Toluol), stark komplexierend (Dioxan) – allerdings einen nicht unerheblichen Unterschied^[254].

15.1.3 Der Einfluss der Nitrogruppen auf die Bindungsverhältnisse im 2,5-Dinitrothiophen

Im Falle des 2,5-Di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-3,4-dinitrothiophens (**119**) gelang es, einen Einkristall zu vermessen.

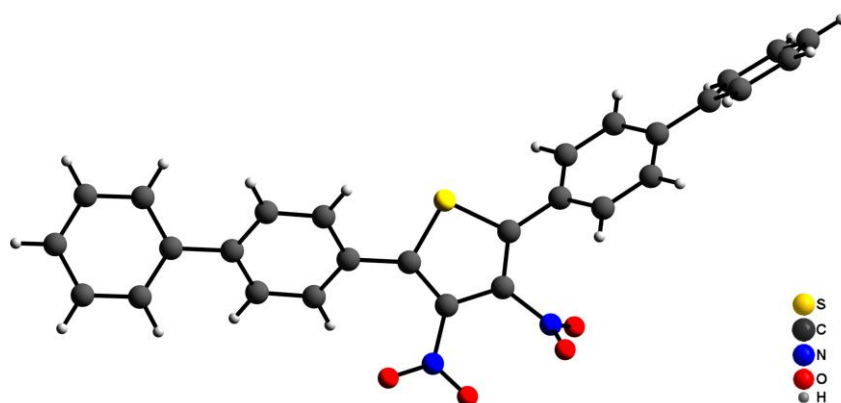


Abbildung 86: Kristallstruktur eines stark elektronendefizitären Thiophens.

In der nachfolgenden Abbildung ist der Thiophenring zur Beschreibung der Bindungslängen und -winkel herauspräpariert:

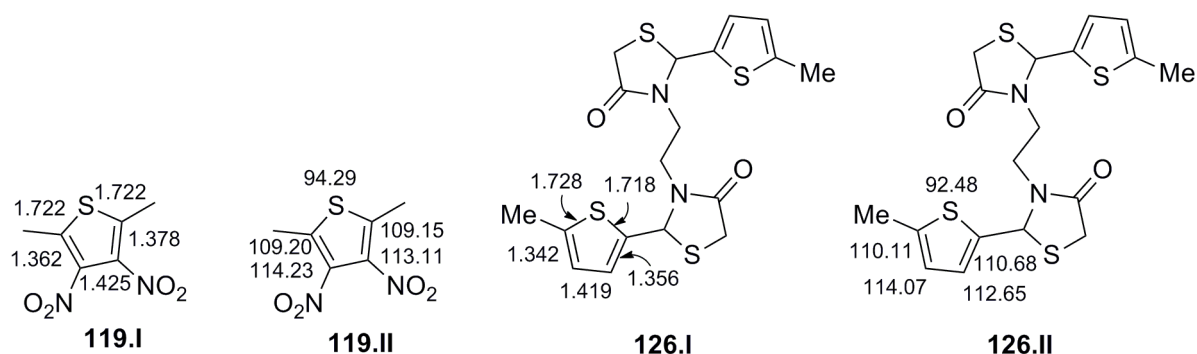
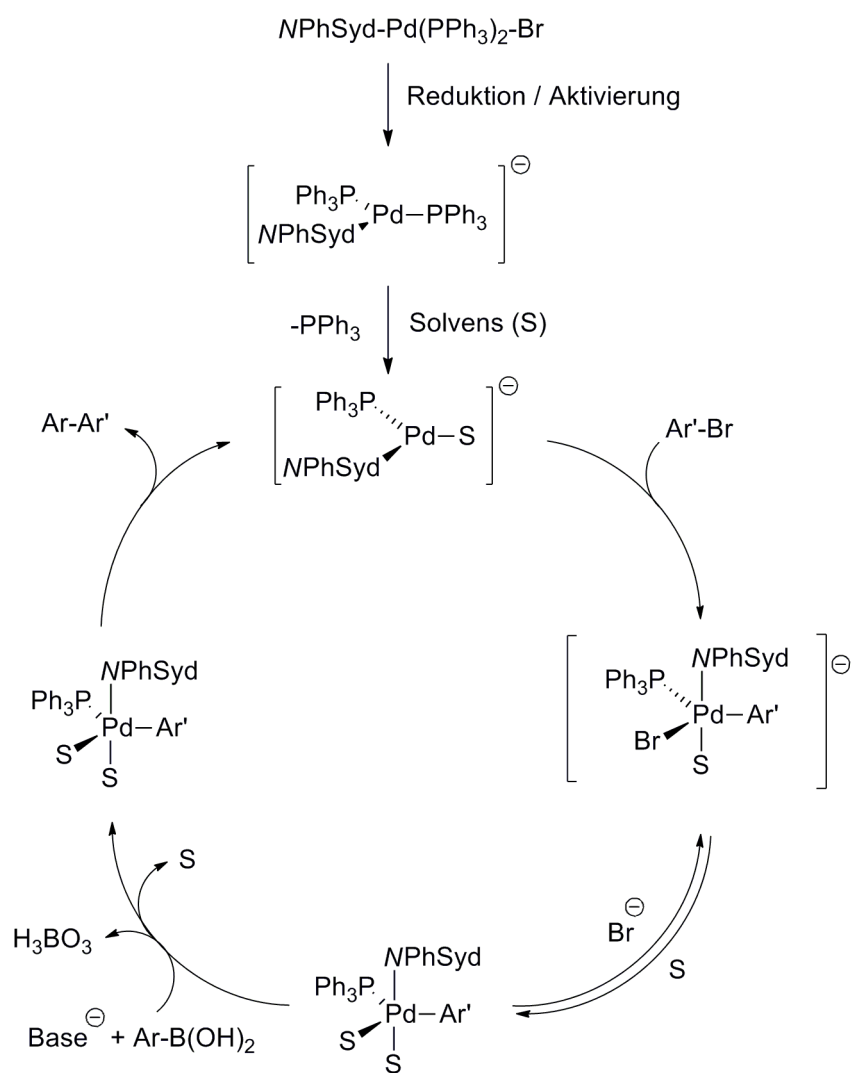


Abbildung 87: Vergleich von Bindungslängen (**119.I** bzw. **126.I**) und Bindungswinkeln (**119.II** bzw. **126.II**) des Dinitrothiophenderivates **119** und einer Referenzstruktur **126** nach BENETOLLO *et al.*^[266]. Die jeweiligen Bindungslängen und -winkel sind hier für beide Thiophenringe identisch.

Der direkte Vergleich beider Strukturen zeigt, dass die C(3)–C(4)-Bindung des Dinitrothiophens **119.I** gegenüber der Referenzstruktur **126.I** um 0.6 pm erweitert ist. Die mittleren Bindungslängen von **119** liegen für C(2)–C(3) bzw. C(4)–C(5) bei 1.370 Å und sind damit 2.1 pm länger, als in der Referenzstruktur. Die Vergrößerung der Bindungslängen spricht für die Abnahme des Doppelbindungscharakters und damit für die Verringerung der π -Elektronendichte an diesen Stellen. Die S(1)–C(2) bzw. S(1)–C(5) Bindungen sind hingegen nur um 0.1 pm verlängert. Die Aufweitung des Bindungswinkels beträgt hier 1.8 °. Sehr deutlich zeigt sich beim Vergleich beider Strukturen, die vergleichsweise große Diversität im Hinblick auf die Bindungslängen, die Bindungswinkel unterscheiden sich hingegen nur geringfügig. Die Nitrogruppen des Thiophens **119** bewirken eine starke Verarmung an π -Elektronen im Thiophenring und machen ihn damit für gängige Katalysatoren wie Pd(PPh₃)₄ oder Pd(DBA)₂ bei SUZUKI-MIYAUURA-Kupplungen schlecht zugänglich.

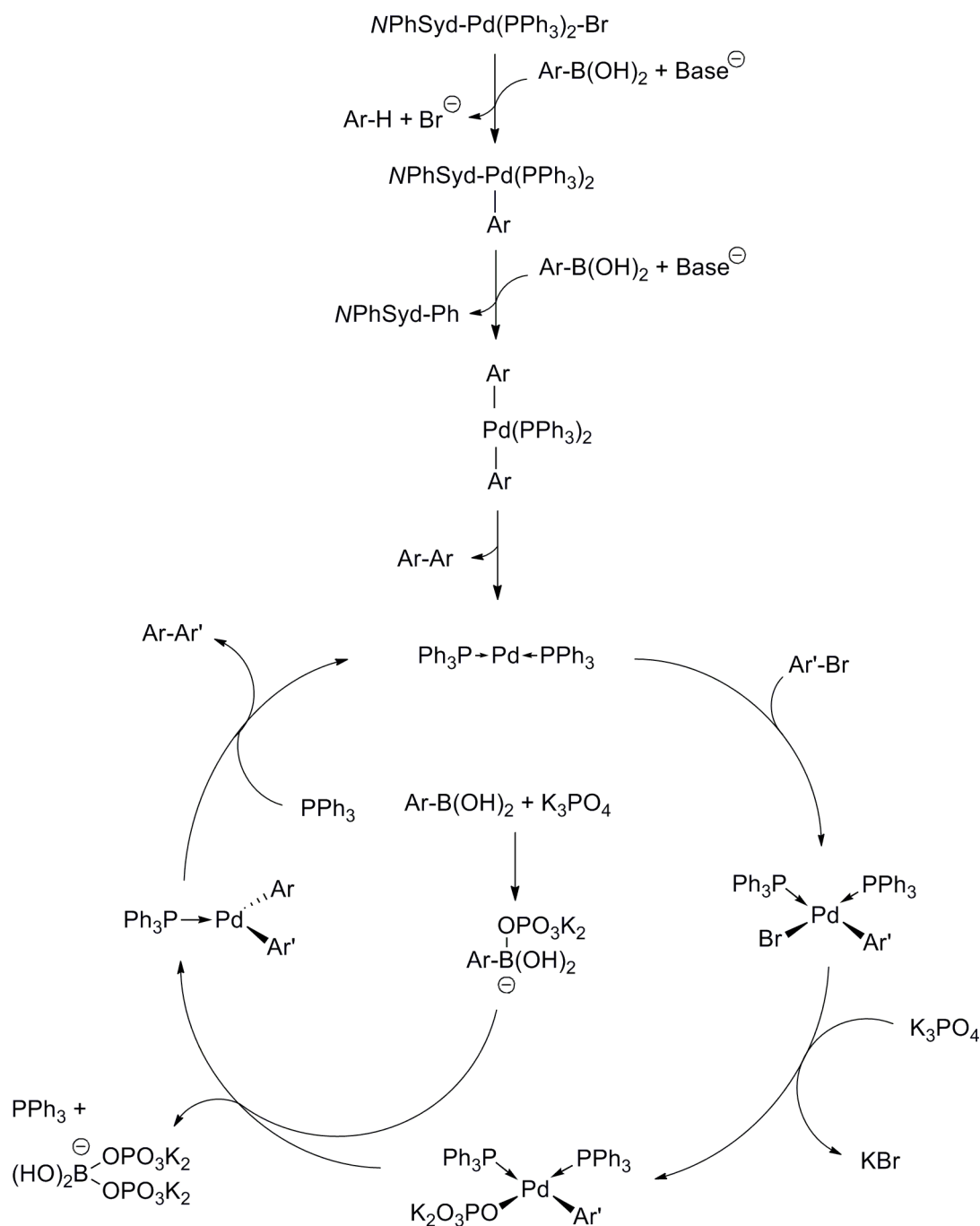
15.2 Mögliche Mechanismen bei der Kupplung

In der Literatur werden unterschiedliche Mechanismen für die SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung diskutiert. Nachfolgend soll ein möglicher Mechanismus für die Kupplung mit Sydnon-Palladiumkomplexen vorgestellt werden.



Schema 48: Ein möglicher Mechanismus der SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung.

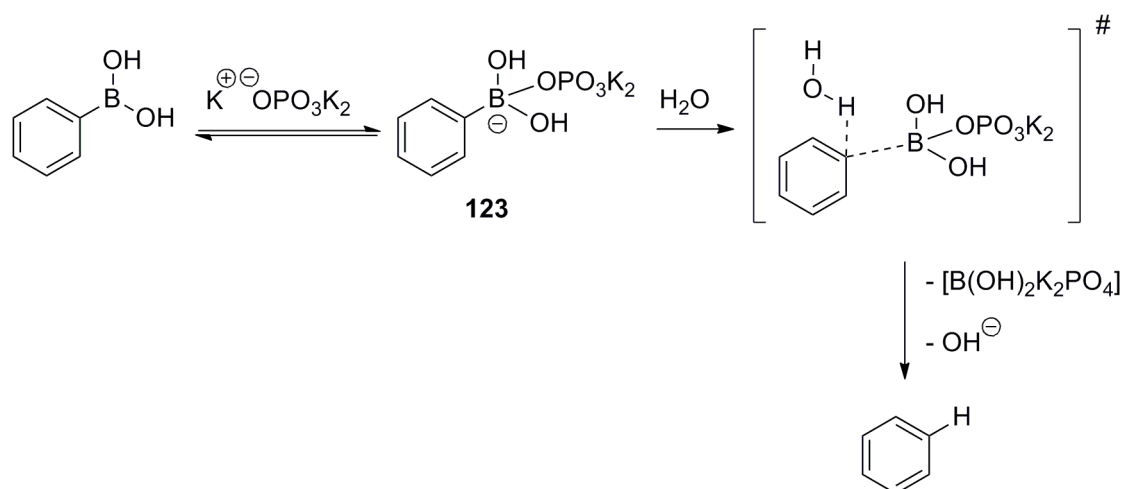
Der ebenfalls denkbare „Standardmechanismus“ verläuft über Pd(0)L_2 , wobei hier $\text{L} = \text{PPh}_3$ ist (s. Schema 49). Hierbei ist der Verlauf der Aktivierung des Palladiums relativ gut bekannt^[267].



Schema 49: Häufig angeführter „Standardmechanismus“ der SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplung^[268].

Für die hier vorgestellten SUZUKI-MIYAUURA-Kupplungsreaktionen sind beide Mechanismen denkbar. In jedem Reaktionsansatz wurde Triphenylphosphin gefunden. Als hauptsächliches Solvens wurde Toluol eingesetzt, welches jedoch nur π -Donoreigenschaften und nur ein sehr schwach ausgeprägtes σ -Akzeptorverhalten zeigt^[269]. Als koordinierendes Solvens kommt hier viel eher Wasser in Betracht. So kann unter Umständen auch die Tendenz zur Protodeboronierung sterisch extrem anspruchsvoller Substituenten erklärt werden. Die Arylboronsäure muss ein Mol koordinativ gebundenes Wasser verdrängen, hierbei kann eben

dieses Wasser unter Umständen schneller mit dem Intermediat **123** reagieren, als dass das Intermediat an das Palladium den Arylrest abgibt.



Schema 50: Mechanismus der Protodeboronierung^[267].

15.3 Perarylierte Thiophene

Für die Kupplungsreaktionen mit perbromiertem Thiophen ergaben sich die folgenden Ausbeuten:

Edukt	Produkt	Kat.	Ausbeute [%]
A	127	$Pd(PPh_3)_4$	37 ^[252]
A	127	56	55 ^[23]
A	127	57	50 ^[23]
A	127	55	74 ^[129]
B	128	56	53
B	128	55	60
C	129	$Pd(PPh_3)_4$	0
C	129	56	0
C	129	55	0
D	130	56	0*
D	130	57	0*

Tabelle 18: Kupplungsreaktionen mit perbromiertem Thiophen. *: Die Synthese ergab das Bisphenanthren.

Gut zu erkennen ist, dass die Ausbeuten mit den Sydnonliganden grundsätzlich größer sind, als mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Interessant ist, dass neben Tetraphenylthiophen (**127**) auch das Tetranaphthylthiophen (**128**) in akzeptabler Ausbeute synthetisiert werden kann. Bei der Synthese des Tetraphenanthrylthiophens (**130**) konnte nur das 9,9'-Biphenanthren dargestellt werden. In den folgenden Abbildungen soll die sterische Hinderung mit zunehmender Ringanzahl verdeutlicht werden:

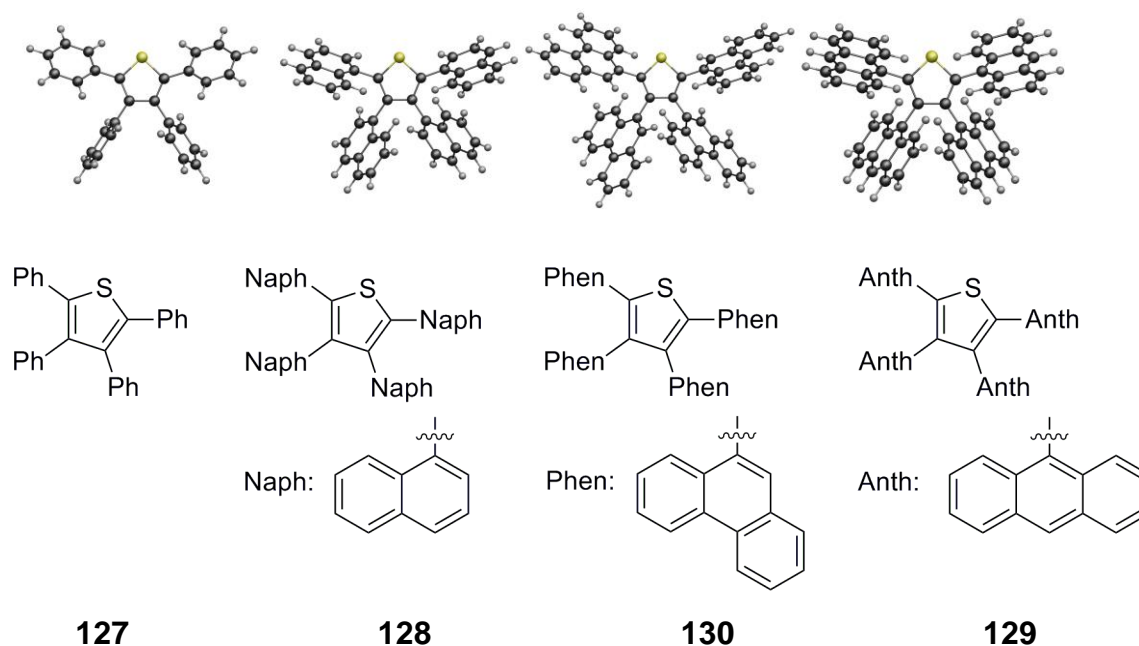
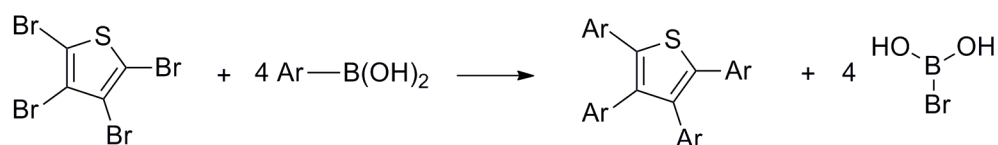


Abbildung 88: Verdeutlichung der sterischen Hinderung durch immer größere Substituenten.

Anhand dieser geometrieoptimierten Strukturen ist gut erkennbar, warum die Kupplung mit 1-Naphthylboronsäure noch möglich ist, die Kupplung mit 9-Anthracylboronsäure jedoch nicht mehr. Im Tetraanthracylthiophen (**129**) geraten die Anthracylsubstituenten einander sehr nahe.

15.3.4 Berechnung der Energieunterschiede

Um die energetische Situation bei der Kupplung zu beleuchten, wurde anhand der Modellreaktion in Schema 51 ΔE_{tot} für das Tetraphenylthiophen, das Tetranaphthylthiophen und das Tetraphenanthrylthiophen unter den in Kapitel 15.1.2 gemachten Einschränkungen berechnet.



Schema 51: Modellgleichung zur Berechnung der Energiedifferenzen ΔE_{tot} .

$\Delta E_{\text{tot}}(\text{Vakuum})$ [kJ/mol]	
Verbindung	
127	424.33
128	432.09
130	543.31

Tabelle 19: Thermodynamische Berechnungen zur Reaktionsenthalpie der oben beschriebenen SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung.

Hier ist gut zu erkennen, wie stark die Repulsion durch die Anellierung von **128** nach **130** ansteigt.

15.3.5 Eine strukturelle und spektroskopische Besonderheit

Die NMR-Spektren von Tetraphenyl- und Tetraphenanthrylthiophen sind, bedingt durch die Symmetrie der Moleküle relativ einfach aufgebaut. Anders verhält es sich beim Tetranaphthylthiophen (**128**), in dem eine fast vollständige Anisochronie vorherrscht. Dies führt dazu, dass 22 der 24 Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum sichtbar sind (s. Abbildung 89); der kleinste Abstand zwischen den Signalen beträgt hier lediglich 1.8 Hz. Durch „Non Uniform Sampling“ (NUS) war es im Wesentlichen möglich, die Messzeit und die Auflösung gegenüber herkömmlichen Prozessierungsmethoden drastisch zu senken bzw. zu steigern.

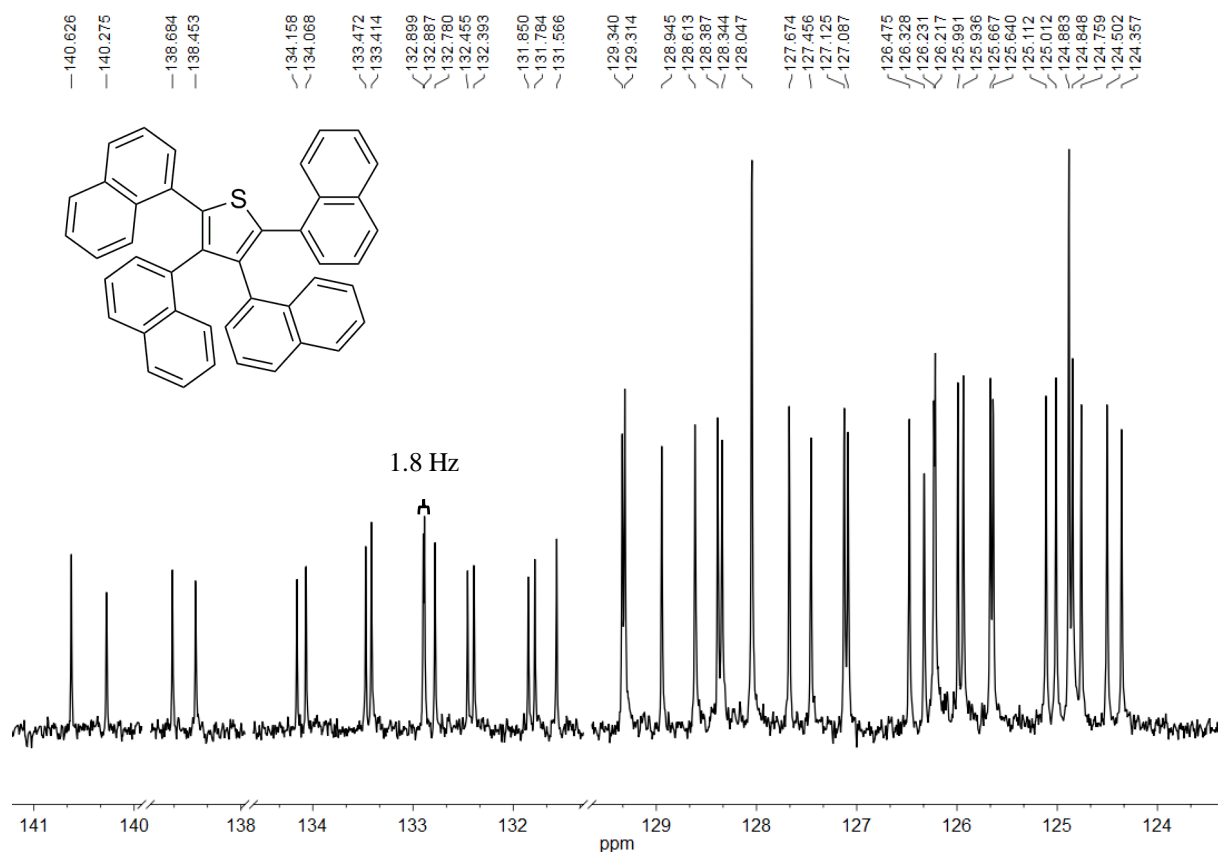


Abbildung 89: ^{13}C -NMR-Spektrum von (128) mit 22 anisochronen Kohlenstoffsignalen.

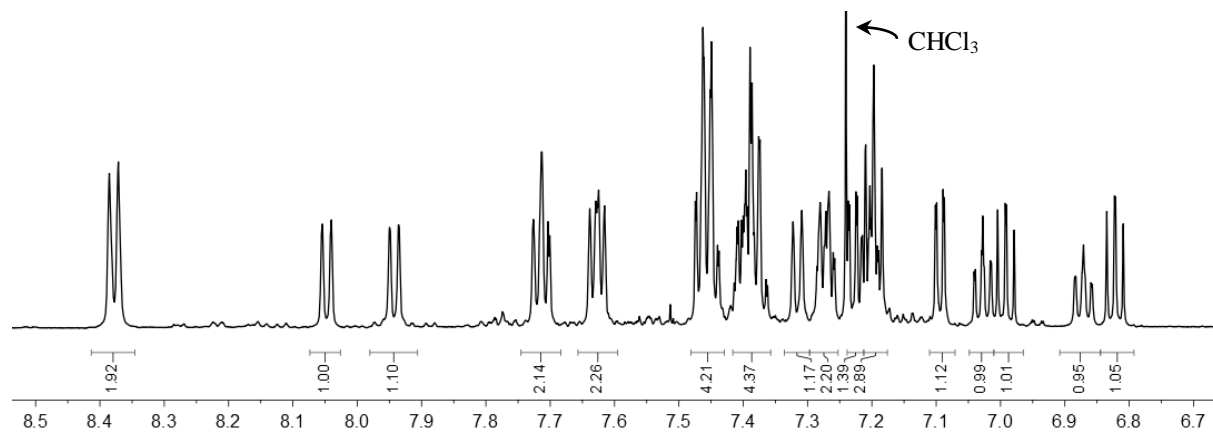


Abbildung 90: ^1H -NMR-Spektrum von (128).

Gut zu erkennen ist die Überlagerung verschiedener Signale von zum Teil sehr unterschiedlichen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum, was die vollständige Charakterisierung dieses Moleküls erheblich erschwerte. In Abbildung 91 ist das HMBC-Spektrum (Gesamtspektrum) und in Abbildung 92 ein Ausschnitt hiervon dargestellt.

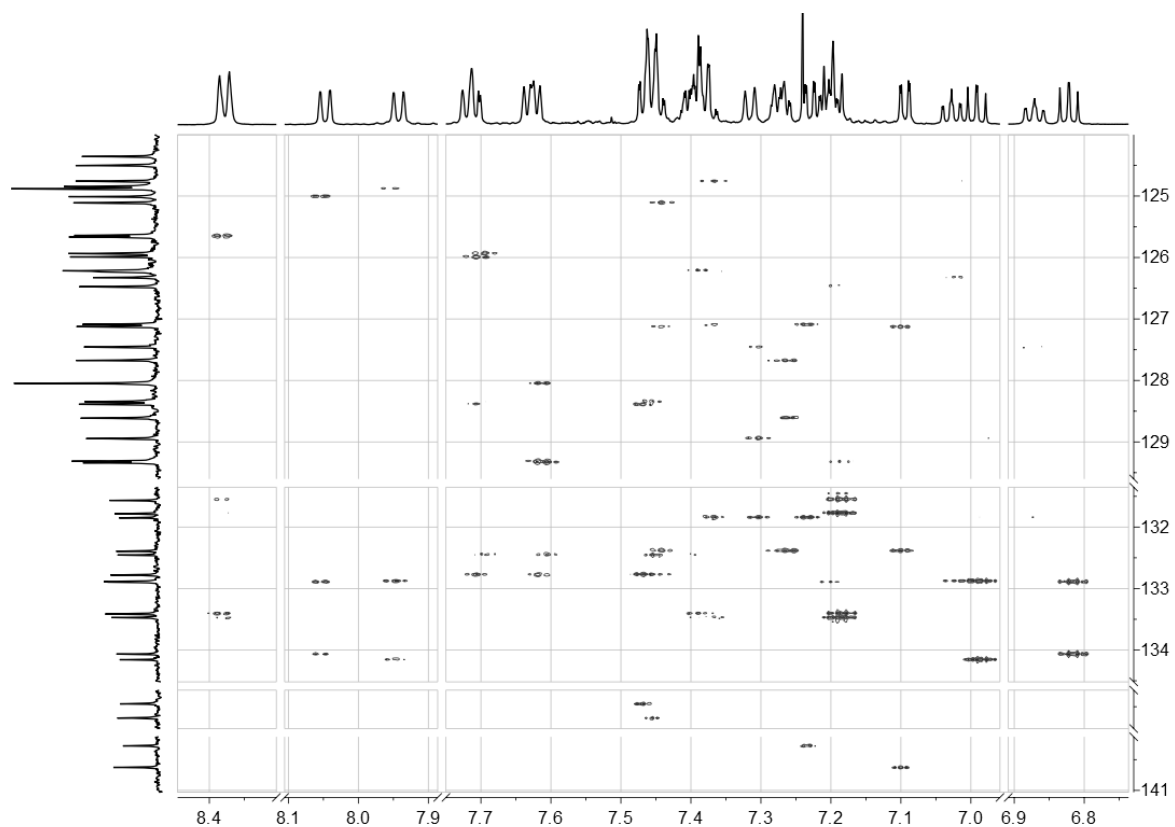


Abbildung 91: HMBC-Spektrum von **128** (Band-selectives gs-HMBC (10% NUS), 75 Min., ns = 24).

Der Ausschnitt verdeutlicht, wie gut die Auflösung (sogar die zwei Kohlenstoffsignale mit einem Signalabstand von 1.8 Hz lassen sich unterscheiden) ist.

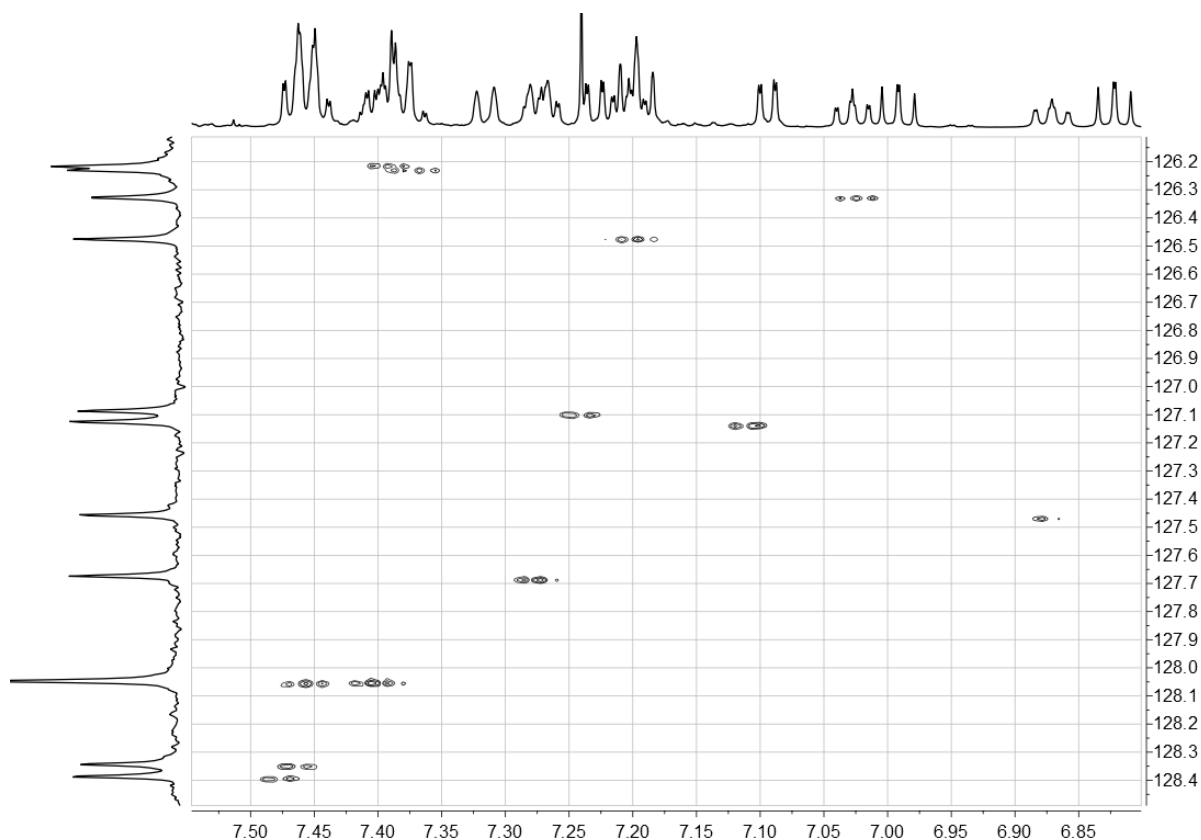


Abbildung 92: Ausschnitt aus dem HMBC-Spektrum aus Abbildung 91.

Unter Verwendung des HSQC (ebenfalls mit NUS gemessen und prozessiert) war die Charakterisierung des Moleküls möglich. Lediglich die Signale für HC-12 und HC-44 bei 128.0 ppm und die für HC-19 und HC-43 bei 124.9 ppm sind isochron.

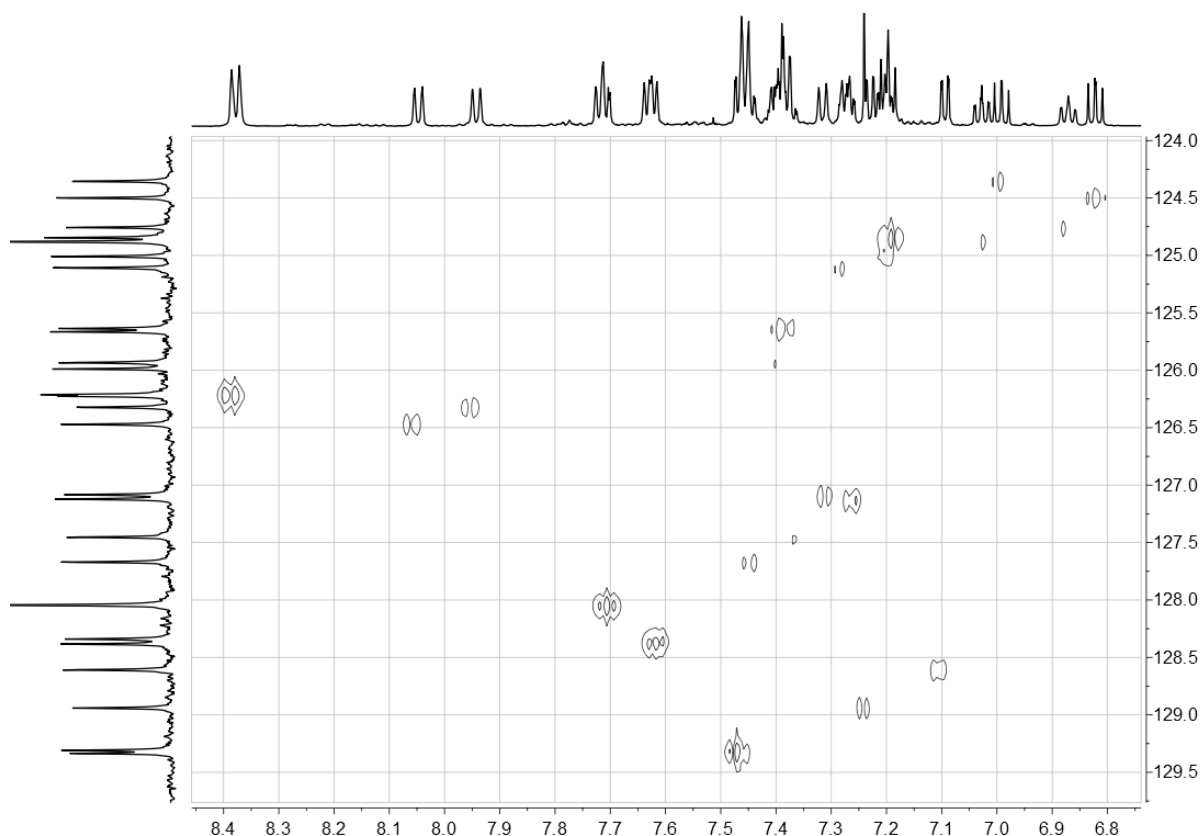
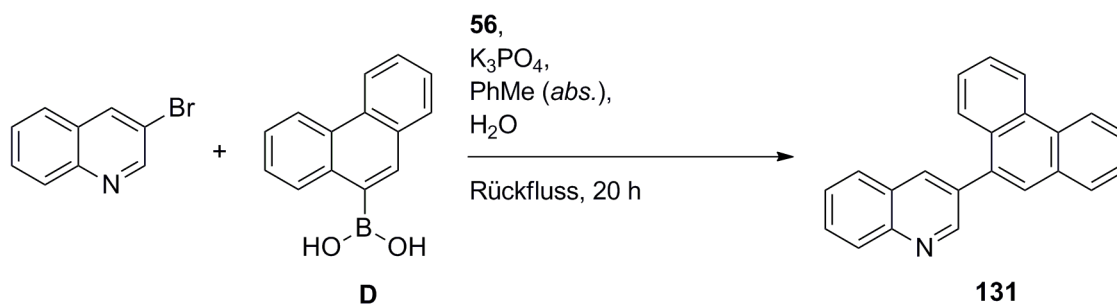


Abbildung 93: HSQC-Spektrum des Tetranaphthylthiophens (Band-selectives gs-HSQC (10% NUS), ns = 8).

15.4 Welches ist die minimale, noch effizient wirksame Katalysatorkonzentration?

Da alle Sydnnonkomplexe in gewissen Grenzen ähnlich gute Ergebnisse lieferten, wurde für den nachfolgend beschriebenen Versuch der einfach herzustellende und sehr stabile Katalysator **56** eingesetzt. Um zu überprüfen, ob die Katalysatorkonzentration verringert werden kann, wurde die folgende Kupplung durchgeführt^[270]:



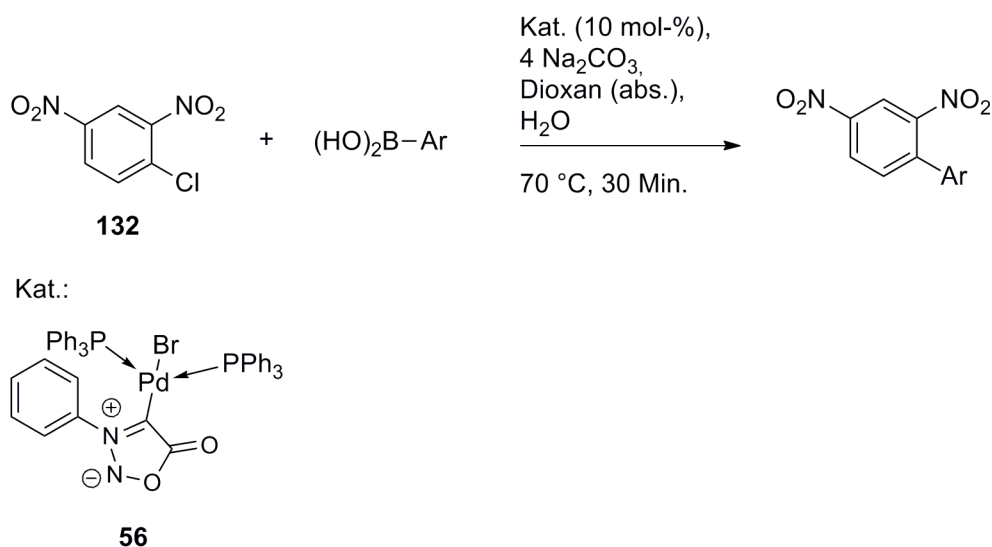
Schema 52: Testreaktion zum Auffinden einer minimalen Katalysatorkonzentration.

Es konnte hierbei beobachtet werden, dass die Katalysatorkonzentration von 5 mol-%, bei nur geringen Ausbeuteeinbußen, auf 0.5 mol-% verringert werden konnte.

Kat.-Konz. [mol-%]	Ausbeute [%]
5.0	90
1.0	86
0.5	82

Tabelle 20: Gegenüberstellung von Katalysatorkonzentration und Ausbeute.

Als weitere Testreaktion für desaktivierte Aromaten wurde Chlor-2,4-dinitrobenzol (**132**) gewählt^[254].



Schema 53: Eine weitere Testreaktion mit einem desaktivierten Aromaten.

Hier konnte gezeigt werden, dass auch für sehr desaktiviertes Benzol Kupplungen möglich sind. Die Katalysatorkonzentration konnte hier auf 1 mol-% verringert werden, was bei **134** zu 94% Ausbeute bei allerdings 180 Minuten Reaktionszeit führte (s. Tabelle 21)^[254].

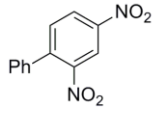
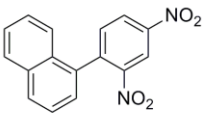
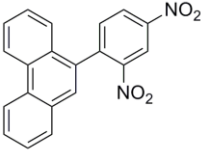
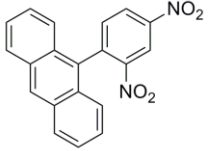
Ausbeute [%]		
Verbindung		
133	99	
134	95	
135	80	
136	0	

Tabelle 21: Ausbeuten der SUZUKI-MIYAJI-Kupplungsreaktionen nach Schema 53^[254].

15.4.6 Nähere Betrachtung des 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthrens

Aus der Kupplung mit Phenanthren-9-boronsäure (**D**) konnte das Produkt (**135**) im Rahmen dieser Arbeit als Einkristall erhalten werden.

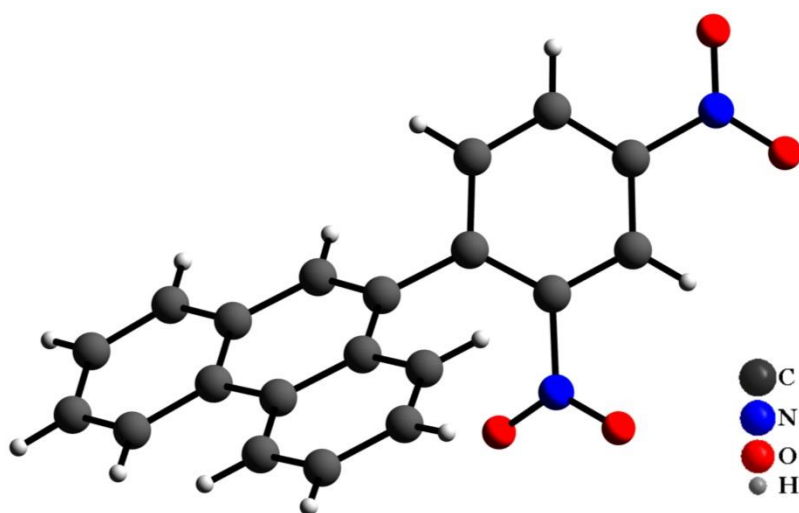


Abbildung 94: Röntgenstruktur des 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthrens.

Der Torsionswinkel zwischen den beiden Ringen beträgt $55.06(4)^\circ$, was für einen Konjugationsbruch zwischen den Ringen spricht. Als Folge hiervon beträgt der Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO nach einer DFT-Rechnung etwa 3.2 eV. Das HOMO ist hierbei im Phenanthrylrest lokalisiert, das LUMO im 2,4-Dinitrobenzol.

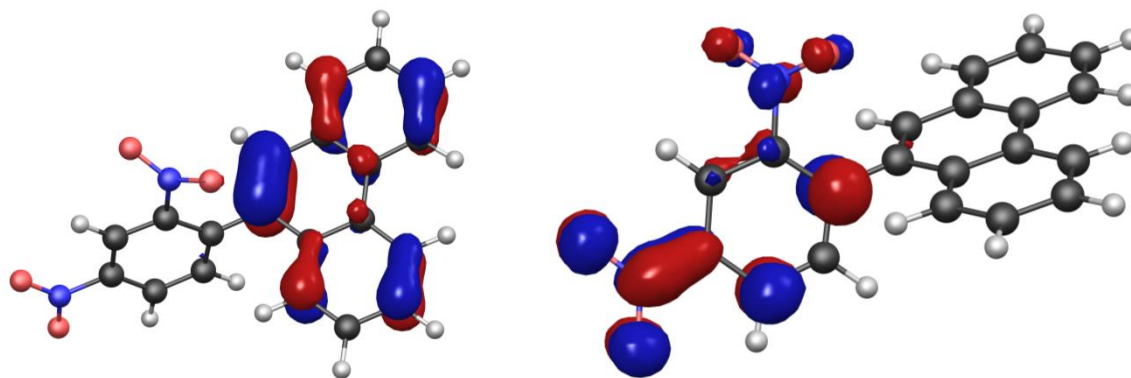


Abbildung 95: HOMO (links) und LUMO (rechts) des 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthrens.

Die Bindungslänge zwischen den beiden Ringsystemen ist mit 1.492(1) Å ebenfalls gegenüber einer normalen C(sp²)-C(sp²)-Bindung etwas verlängert, allerdings liegt sie im üblichen Bereich für solche C(Aryl)-C(Aryl)-Bindungen *ortho*-substituierter Benzol-derivate^[117].

Obwohl es prinzipiell denkbar erscheint, Kontakte zwischen den Sauerstoffatomen der Nitrogruppen und Ringprotonen vorzufinden, kann dies im Kristall nicht nachgewiesen werden. Die Bindungslängen liegen mit etwa 3.2-3.6 Å zwischen dem Akzeptor- und dem Donoratom zwar noch im Bereich des Möglichen, die Winkel liegen mit etwa 119° bzw. 133° aber außerhalb der Grenzen, die normalerweise für starke Wasserstoffbrücken gesetzt werden^[271]. Einzig die Brücke mit 3.551(1) Å und 162.44(2) ° erscheint als akzeptabler, wenn auch nicht besonders starker Kontakt.

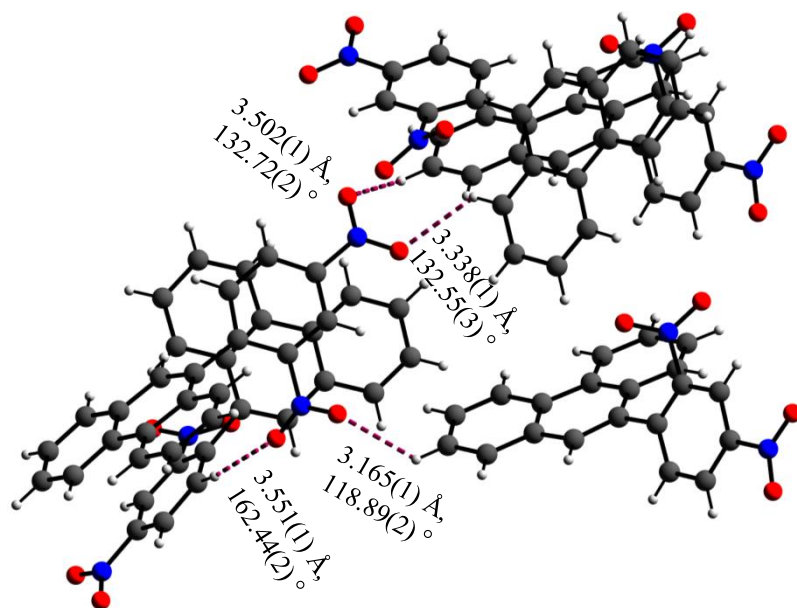
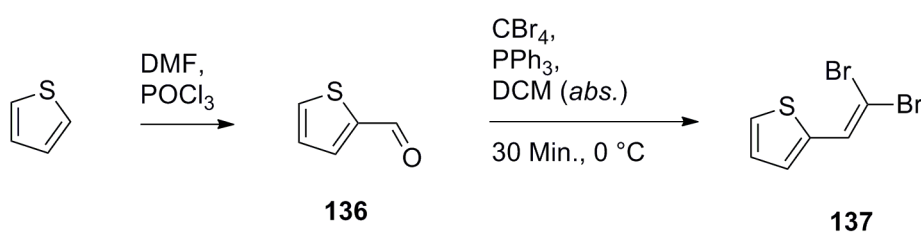


Abbildung 96: Mögliche Kontakte (angegeben sind die Länge Donor-Akzeptor und der Winkel Donor-H-Akzeptor).

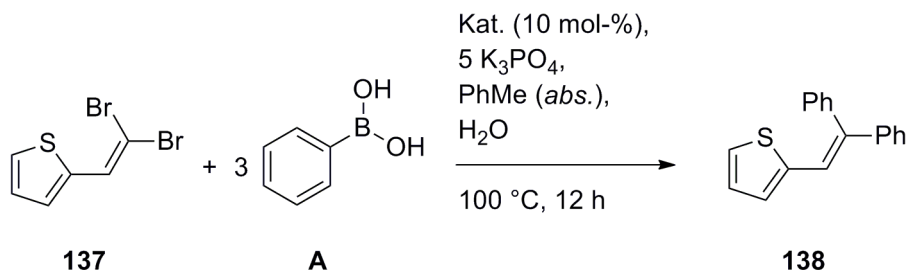
15.5 Ein vinylisches Testsystem

In einem weiteren Experiment wurde getestet, ob auch bei vinyllischen Systemen eine SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung möglich ist. Hierfür wurde das schnell über eine VILSMAYER-HAAK- und anschließende COREY-FUCHS-Reaktion zu synthetisierende^[272] 2-(2',2'-Dibrom-vinyl)thiophen (**137**) ausgewählt.



Schema 54: VILSMAYER-HAAK- und COREY-FUCHS-Reaktion zur Darstellung des 2-(2',2'-Dibrom-vinyl)thiophens (**137**).

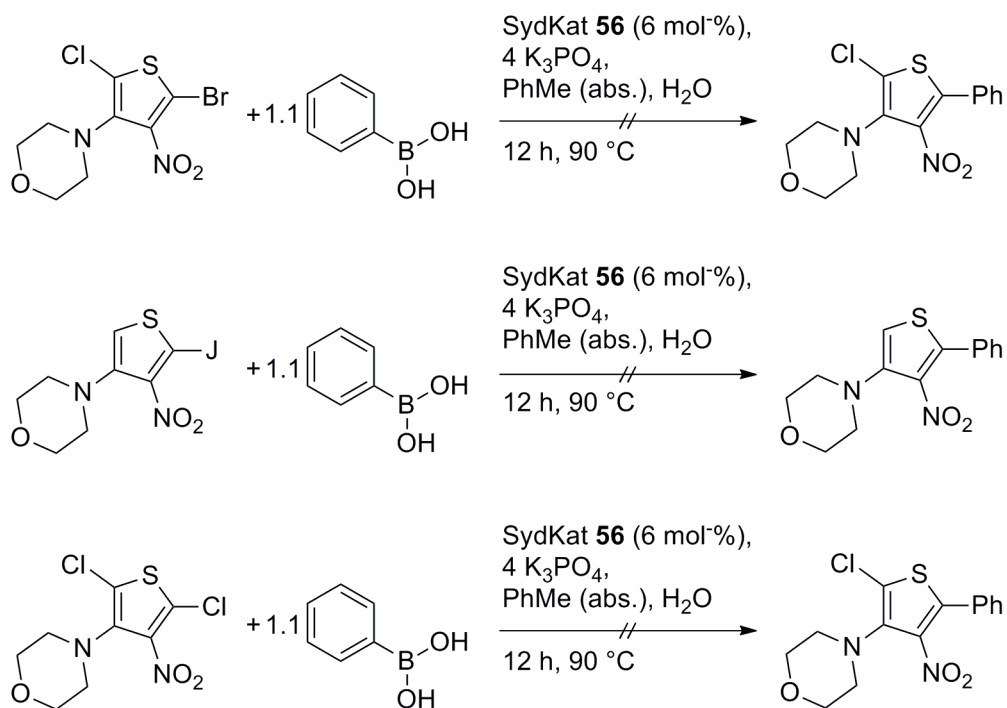
Eine anschließende Kupplung mit Phenylboronsäure ergab eine Ausbeute von 79% mit dem Palladiumkomplex **56** und 75% mit dem Palladiumkomplex **55**. MAURIELLO *et al.* charakterisierten **138** bereits^[273], CHEN *et al.* konnten bei einer ähnlichen, allerdings optimierten Synthese 89% Ausbeute verbuchen^[274].



Schema 55: Arylierung einer vinyli-schen Position durch eine SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung.

15.6 Grenzen des Katalysators

Aus diesen Testreaktionen ist gut erkennbar, dass ein Sydnnoncarben, bedingt durch seine hohe σ -Donizität (s. Rechnungen in Kapitel 0), sich sehr gut als Ligand in diversen SUZUKI-MIYAUURA-Kupplungsreaktionen eignet. Es zeigte sich jedoch auch, dass im Falle eines ausgeprägten push-pull Systems keine Kupplung möglich war^[275.a].



Schema 56: Arylierung eines push-pull Systems^[275.a].

Die Ursache für den nicht vorhandenen Umsatz kann unter Umständen mit dem sehr ausgeprägten Elektronenzug durch die Nitrogruppe und dem großen Elektronenschub durch den Morpholinring erklärt werden. Ähnliche push-pull Systeme wurden bereits durch VOGT betrachtet^[275.b]; es zeigte sich, dass die Bindungslängen im Thiophen sehr stark variieren, was

auf eine ungleichmäßige Elektronenverteilung zurückzuführen ist. Häufig spielt das Solvens eine wichtige Rolle, wenn es um die Elektronendichte an bestimmten Punkten (und damit auch die Bindungslänge) im Molekül geht. So kann über das Solvens unter Umständen in gewissen Grenzen diese Bindungslänge (und damit die Elektronendichte) variiert werden^[276].

15.7 Andere Kupplungsreaktionen mit Sydnon-Palladiumkomplexen

LÜCKE^[277] untersuchte die weitere Anwendbarkeit sydnoncarbensusstituierter Palladiumkomplexe in anderen Kupplungsreaktionen wie der SONOGASHIRA-HAGIHARA-, der HECK-, STILLE- und BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung. Es zeigte sich bei SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kupplungen eine, dem $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ vergleichbare und zum Teil sogar bessere Ausbeute. Auch BUCHWALD-HARTWIG-Kupplungen sind mit Sydnon-Pd-Komplexen mit guten bis sehr guten Ausbeuten realisierbar.

16 Experimentelles

16.1 Allgemeines

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem „Bruker Avance“ (400 MHz) und einem „Bruker Avance III“ (600 MHz) auch unter Verwendung von Homodecoupling-Experimenten gemessen. Als interner Standard diente TMS (0.00 ppm) oder das entsprechende Lösemittelsignal nach FULMER *et al.*^[121]. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm, die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben. Bei der Bestimmung der Multiplizität der Signale finden die Abkürzungen s (Singulett), br. s (breites Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), p (Pentett), sept (Septett), sext (Sextett) und m (Multiplett) Anwendung. Die Auswertung der Spektren erfolgte mittels Bruker TopSpin 3.1 und MestReNova 10.0.2-15465.

Für die ^{13}C -NMR-Spektren wurden ebenfalls das „Bruker Avance“ (100 MHz) und das „Bruker Avance III“ (150 MHz) eingesetzt. Als interner Standard diente das entsprechende Lösemittelsignal nach FULMER *et al.*^[121]. Die Signale wurde u. a. durch die DEPT-135-Methode zugeordnet, hierbei bedeutet (+) Methyl- und Methinkohlenstoffatom, (-) Methylenkohlenstoffatom und (o) quartäres Kohlenstoffatom. Die 2D-NMR-Spektren sind mittels „Non Uniform Sampling“ (NUS) prozessiert worden. Zur Auswertung wurden die Programme Bruker TopSpin 3.1 und MestReNova 10.0.2-15465 eingesetzt.

Die ^{15}N -NMR-Spektren wurden mit dem „Bruker Avance III“ (61 MHz) gemessen. Als externer Standard diente MeNO_2 . Zur Auswertung wurden die Programme Bruker TopSpin 3.1 und MestReNova 10.0.2-15465 eingesetzt.

Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit dem „Bruker Avance III“ (243 MHz) gemessen. Als externer Standard diente H_3PO_4 . Zur Auswertung wurden die Programme Bruker TopSpin 3.1 und MestReNova 10.0.2-15465 eingesetzt.

Die ^{77}Se -NMR-Spektren wurden mit dem „Bruker Avance III“ (114 MHz) gemessen. Als externer Standard diente Me_2Se (0.00 ppm)^[190], der relativ zu Ph_2Se_2 (461.0 ppm) vermessen wurde. Zur Auswertung wurden die Programme Bruker TopSpin 3.1 und MestReNova 10.0.2-15465 eingesetzt.

Die ^{17}O -NMR-Spektren wurden mit dem „Bruker Avance III“ (81 MHz) gemessen. Die Referenzierung erfolgte gegen das Lösemittel DMSO, d_6 bei 15.8 ppm. Zur Auswertung wurden die Programme Bruker TopSpin 3.1 und MestReNova 10.0.2-15465 eingesetzt.

Für die **EI-Massenspektren** wurden ein Varian 320 MS TQ Mass Spectrometer (EI-, CI-, GC-, Direkteinlass- und MS-MS-Messungen), Varian 450 GC sowie Autosampler Varian CP-8400 eingesetzt. Die Ionisierung erfolgte mit 70 eV bei 200 °C. Angegeben sind die relativen Molekülmassen (m/z) und relativen Intensitäten (%). Zur Auswertung wurden die Programme HP ChemStation und Varian MS Workstation 6.9.2 eingesetzt.

Die **ESI-Massenspektren** wurden mit einem ESI-Massenspektrometer (LC/MSD-System) der Serie HP 1100 mit API-ES der Firma Hewlett-Packard-Agilent aufgenommen. Die Fragmentorspannung wurde zwischen 0 V und 150 V variiert.

Für die **hochaufgelösten Massenspektren** wurde ein Waters QToF Premier (ESI- und APCI-MS/MS) mit UPLC Anlage Waters Aquity incl. TUV Detector oder ein Micromass GCT mit Direkteinlass verwendet. Die Messungen wurden im Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt.

IR-Spektren wurden mit einem ALPHA-T der Firma Bruker mit einer Platinum-ATR-Einheit aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit OPUS 7.0. Die Lage der Schwingungsbanden ist in cm^{-1} angegeben.

Raman-Spektren wurden mit einem Vertex 70V mit RamII-Raman-Modul im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Clausthal gemessen. Die Auswertung erfolgte mittels OPUS 7.2 und OriginPro 9.0.0G. Die Lage der Schwingungsbanden ist in cm^{-1} angegeben.

Röntgenstrukturanalysen wurden im Labor für Anorganische Chemie der Universität Helsinki und am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Clausthal durchgeführt. Für die Messungen in Helsinki wurde ein Bruker D8 VENTURE Diffraktometer mit einem Photon100 Detektor eingesetzt. In Clausthal wurde ein Röntgeneinkristalldiffraktometer STOE IPDS II mit Cryostream Cooler 700 (Oxford Cryosystems) für Messtemperaturen von 80 bis 400 K verwendet.

Die **TGA-Messungen** wurden mit einem Q5000 IR der Firma TA Instruments mit einer Heizrate von 10 °C / Min. und Stickstoff als Spülgas am Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik aufgenommen.

Die **Schmelzpunkte** wurden entweder mit einem Perkin Elmer DSC6 mit einer Aufheizrate von 10 °C / Min. und Stickstoff als Spülgas bestimmt, oder es kam die Schmelzpunktapparatur SMP3 der Firma Stuart zum Einsatz.

Für die **Dünnschichtchromatographie** wurden DC-Aluminiumfolien 60 F254 der Firma Merck verwendet. Die **säulenchromatographische Aufarbeitung** der Proben erfolgte auf Kieselgel 60 M (230-400 mesh) der Firma Merck. Als Laufmittel dienten Petrolether, Essigester, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Methanol. Alle Solventien wurden vor der Verwendung destilliert.

Wasserfreie Solventien wurden entweder mit dem MP5 Solvent Purification System der Firma Inert Technology (Toluol, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Diethylether) oder nach ARMAREGO und CHAI^[278] getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Die mit dem MP5 Solvent Purification System getrockneten Solventien wurden unter Stickstoffdurchleitung im Ultraschallbad entgast.

Alle **Chemikalien**, deren Synthese nachfolgend nicht beschrieben ist, wurden über Sigma-Aldrich, ACROS-Oragnics, TCI-Chemicals oder Alfa-Aesar bezogen. Das **Trockeneis** wurde über eine CO₂-Steigrohrflasche der Firma Westfalen mittels einer SNOWPACK-Manschette der Firma Messer UK hergestellt.

Alle **Dichtefunktionaltheorie- (DFT)-Rechnungen** wurden mit Jaguar 7.7.107 (SCHRODINGER Inc.) auf zwei Workstations (Beowulf-Cluster, je ein AMD Phenom II X6 1090T Prozessor) durchgeführt. Als Betriebssystem kam Linux 2.6.18-238.el5 SMP (X86_64) zum Einsatz. Die Parallelisierung erfolgte mit OpenMPI 1.3.4. Als Ausgangsgeometrien dienten MM2-optimierte Strukturen. Vollständige Geometrieoptimierungen wurden mit dem implementierten LACVP* (Hay-Wadt Pseudopotential (ECP) Basis für schwere Atome, N31G6* für alle anderen) Basissatz und mit dem B3LYP-Funktional durchgeführt. Alle erhaltenen Strukturen wurden durch das Fehlen imaginärer Frequenzen als echte Minima bewiesen. Absorptionswellenlängen sowie die beteiligten Orbitalübergänge wurden an vollständig optimierten Strukturen durch TDDFT-Rechnungen erhalten. Plots wurden mit Maestro 9.1.207, Jaguars graphischem Interface, durchgeführt.

Torsionswinkel wurden in 10 °-Schritten modifiziert. Thermodynamische Korrekturen wurden aus unskalierten Frequenzen abgeschätzt. Hierzu wurden Standardformeln des harmonischen Oszillators von idealen Gasen (unter Standardbedingungen: 298.15 K und 1 mol/dm³) als Näherungen, wie sie in Jaguar implementiert sind verwendet. Ladungen wurden berücksichtigt, indem eine Analyse von natürlichen Atomorbitalen und natürlichen Bindungsorbitalen durchgeführt wurde. Dies ist in Jaguar NBO 5.0 eingebettet^{xxxix}.

^{xxxix} NBO 5.0. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales und F. Weinhold (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2001); <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>

16.2 Versuche zu Kapitel 2^{x1}

Allgemeines Vorgehen zur Synthese von N-Aryl-glycinethylestern (Protokoll 2.1):

Das Anilin wird mit 1.2 Äquivalenten NaOAc • 3 H₂O in Ethanol gelöst, dann werden 1.2 Äquivalente α -Bromessigsäure-ethylester langsam und unter gutem Rühren zugegeben. Die Mischung wird nachfolgend für 12 Stunden auf 100 °C erwärmt. Das ausgekühlte Rohprodukt wird auf Eiswasser gegossen und mit Essigester erschöpfend extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet, das Lösemittel wird abgedampft und das Rohprodukt entweder aus Ethanol umkristallisiert oder säulenchromatographisch aufgearbeitet.

Allgemeines Vorgehen zur Synthese von N-Alkyl-glycinethylestern (Protokoll 2.2):

2.5 Äquivalente des Anilins werden in abs. Diethylether auf 0 °C heruntergekühlt, in diese Mischung wird langsam eine zweite Lösung, bestehend aus 1 Äquivalent α -Bromessigsäure-ethylester in abs. Diethylether, hinzugetropf. Die Reaktionsmischung wird 3 Stunden bei 0 °C gerührt und dann innerhalb von 12 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Das Ammoniumsalz wird abgetrennt und das Rohprodukt durch Destillation gereinigt.

Allgemeines Vorgehen zur Synthese von N-Aryl-glycinen (Protokoll 2.3):

Sofern nicht anders angegeben, werden die Glycinderivate durch die Verseifung mit 3 Äquivalenten Lithiumhydroxid in einer auf 0 °C gekühlten Mischung aus THF und Wasser (1:1) erhalten. Nach erfolgter Verseifung (3 Stunden) wird mit Salzsäure (konz.) bis zu einem leicht sauren pH-Wert angesäuert (die Temperatur wird hierbei um 0 °C gehalten) und das Rohprodukt mit Essigester extrahiert. In der Regel erfolgt keine weitere Aufarbeitung. Stattdessen wird das Lösemittel abgedampft und das Rohprodukt weiter umgesetzt.

Allgemeines Vorgehen zur Synthese von N-Alkyl-glycinen (Protokoll 2.4):

Die Verseifung erfolgt hier durch Kochen mit Natronlauge (1.5 Äquivalente NaOH in Wasser gelöst). Nach erfolgter Verseifung (meist 5 Stunden) wird mit Salzsäure angesäuert und das Rohprodukt mit Essigester extrahiert. Das Solvens wird verdampft und das Rohprodukt weiter umgesetzt.

^{x1} Die Synthesen folgen mit einigen Modifikationen der von FANG *et al.* beschriebenen Route^[12] bzw. bei N-Alkylglycin-ethylestern der von KIER und DHAWAN vorgestellten^[112].

Allgemeines Vorgehen zur Synthese von N-Nitroso-N-alkyl- / aryl-glycinen (Protokoll 2.5):

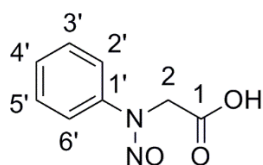
Die Glycine werden mit $n \cdot 36$ mL 13%iger Salzsäure aufgeschlämmt, auf mindestens 0 °C heruntergekühlt und mit 1.5 Äquivalenten NaNO_2 , in wenig Wasser gelöst, versetzt. Nach erfolgter Zugabe wird 30 Min. bei mindestens 0 °C gerührt, dann werden 25 mL Diethylether zugegeben. Nach weiteren 1.5 Stunden erfolgt erneut die Zugabe von 25 mL Diethylether. Die Mischung wird mit Dichlormethan extrahiert und das Lösemittel verdampft. In der Regel wird nicht weiter aufgearbeitet, sondern das Rohprodukt zum Sydnon umgesetzt.

Allgemeines Vorgehen zur Synthese von N-Alkyl- / N-Aryl-sydnonen (Protokoll 2.6):

Die Nitrosoderivate werden mit $n \cdot 25$ mL Essigsäureanhydrid versetzt und 2 Stunden auf 100 °C erhitzt. Die erkaltete Mischung wird auf Eiswasser gegossen und das Rohprodukt mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Entsäuern mit NaHCO_3 und dem Abdampfen des Lösemittels wird das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

Allgemeines Vorgehen zur Synthese sterisch anspruchsvoller N-Alkyl- / N-Aryl-sydnone (Protokoll 2.7):

Die Nitrosoderivate werden mit $n \cdot 20$ mL Trifluoressigsäureanhydrid versetzt und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Hiernach werden die Säure und nicht umgesetztes Anhydrid bei Raumtemperatur im Hochvakuum abdestilliert und sofort mit NaHCO_3 entsäuert. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

N-Nitroso-N-phenylglycin

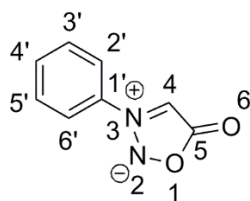
Die Synthese nach **Protokoll 2.5** ergab aus 5 g (33.1 mmol) *N*-Phenylglycin und 3.43 g (49.7 mmol) NaNO_2 2.69 g (75%) des *N*-Nitroso-*N*-phenylglycins.^{xli}

^{xli} Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[279].

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 4.77 (s, 2 H, 2-*H*₂C), 7.41–7.45 (m, 1 H, 4'-*HC*), 7.52–7.56 (m, 2 H, 3'-*HC*+5'-*HC*), 7.60–7.63 (m, 2 H, 2'-*HC*+6'-*HC*), 13.14 (br. s, 1 H, *HO*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, d₆): δ = 46.9 (-), 119.9 (+), 127.5 (+), 129.5 (+), 141.2 (o), 167.2 (o) ppm.

***N*-Phenylsydnnon (1)**



Die Synthese wurde analog dem **Protokoll 2.6** durchgeführt und ergab aus 2.36 g (13.1 mmol) *N*-Nitroso-*N*-phenylglycin 1.81 g (84%) des *N*-Phenylsydnnon.

Smp.: 135 °C.

¹H-NMR (600 MHz, MeCN, d₃): δ = 7.81–7.79 (m, 2 H, 2'-*HC*+6'-*HC*), 7.72–7.69 (m, 1 H, 4'-*HC*), 7.68–7.65 (m, 2 H, 3'-*HC*+5'-*HC*), 6.99 (s, 1 H, 4'-*HC*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, MeCN, d₃): δ = 95.5 (HC-4 [¹*J*_{CC} (DMSO, d₆) = 88.5 Hz]), 122.7 (HC-2'+HC-6'), 131.2 (HC-3'+HC-5'), 133.4 (HC-4'), 136.0 (C-1'), 169.8 (C-5 [¹*J*_{CC} (DMSO, d₆) = 88.5 Hz]) ppm.

¹⁵N-NMR (61 MHz, DMSO, d₆): δ = -39.8 (*N*-2), -98.3 (*N*-3) ppm.^{xlii}

¹⁷O-NMR (81 MHz, DMSO, d₆): δ = 241.1 (*O*-6), 386.0 (*O*-1) ppm.^{xliii}

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3126, 3078, 3063, 2900, 2346, 2117, 1755, 1699, 1683, 1652, 1615, 1599, 1549, 1495, 1470, 1436, 1380, 1359, 1315, 1291, 1226, 1173, 1159, 1103, 1086, 1077, 1033, 1013, 1003, 946, 925, 852, 757, 724, 715, 706, 681, 665, 648, 612, 552, 489, 413 cm⁻¹.

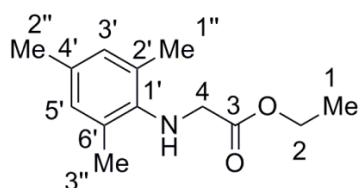
^{xlii} Die ¹⁵N-NMR-chemische Verschiebung des N(3)-Kernes (Halbwertsbreite \approx 1.3 Hz) bestätigt die Messung, die STEFANIAK^[280] 1977 mit 4.3 MHz an einem ¹⁴N-Kern (breites Signal: Halbwertsbreite = 28 \pm 2 Hz bzw. 43 \pm 2 Hz) durchführte und ergänzt sie um den N(2)-Kern.

^{xliii} Die ¹⁷O-chemische Verschiebung entspricht der von DAHN und UNG-TRUONG für das ¹⁷O-markierte **1** gemessenen^[173].

Raman: 3181, 3123, 3077, 3064, 2987, 2938, 2658, 2634, 2585, 1731, 1592, 1499, 1473, 1442, 1356, 1228, 1185, 1160, 1090, 1013, 1001, 947, 853, 705, 666, 648, 610, 553, 491, 400, 346, 329, 251, 148, 115, 91, 77, 52 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 162.0 (15) [M^{\oplus}], 132 (13) [$\text{M}^{\oplus}\text{-NO}$], 104 (100) [$\text{M}^{\oplus}\text{-NO-CO}$].

N-Mesityl-glycin-ethylester

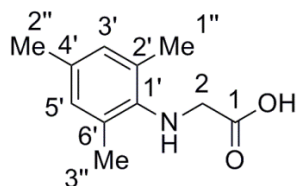


Die Synthese erfolgte nach **Protokoll 2.1**. Hierbei wurde, ausgehend von 6.75 g (50.0 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin, 8.3 g (5.6 mL, 50 mmol) Bromessigsäure-ethylester, 4,9 g (59.7 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 10 mL Ethanol für 4 Stunden bis zum Sieden erhitzt, 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend erneut für 1.5 h bei Rückflusstemperatur erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte säulenchromatographisch mit PE:EE = 10:1 und erbrachte 6.65 g (60%) des Esters.^{xliv}

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO, d_6): δ = 1.16 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, 1- H_3C), 2.13 (s, 3 H, 2'- H_3C), 2.19 (s, 6 H, 1'- H_3C +3'- H_3C), 3.73 (d, J = 6.8 Hz, 2 H, 4- H_2C), 4.07 (q, 2 H, J = 7.1 Hz, 2- H_2C), 4.13 (t, J = 6.8 Hz, 1 H, HN), 6.72 (s, 2 H, 3'- HC +5'- HC) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO, d_6): δ = 14.0 (+), 18.3 (+), 20.1 (+), 49.2 (-), 60.2 (-), 128.1 (o), 129.1 (+), 129.4 (o), 142.9 (o), 172.0 (o) ppm.

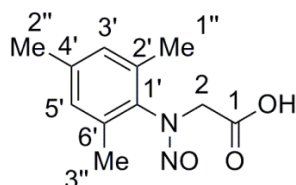
^{xliv} Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[281].

N-Mesitylglycin

Die Synthese erfolgte nach **Protokoll 2.4**. Es wurden 6.61 g (30.0 mmol) des Esters mit 20 mL einer 10%igen Natronlauge für 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde mit einer 10%igen Salzsäure der *pH*-Wert leicht sauer eingestellt und das Produkt mit Essigester extrahiert. Es resultierten 3.44 g (60%) des Glycins.^{xlvi}

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 2.13 (s, 3 H, 2''-H₃C), 2.19 (s, 6 H, 1''-H₃C+3''-H₃C), 3.65 (s, 2 H, 2-H₂C), 6.72 (s, 2 H, 3'-HC+5'-HC), 8.53 (s, 2 H, HO+HN) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, d₆): δ = 18.3 (+), 20.1 (+), 49.3 (-), 127.9 (o), 129.1 (+), 129.3 (o), 14.3 (o), 173.4 (o) ppm.

N-Nitroso-N-mesitylglycin

Die Synthese erfolgte nach **Protokoll 2.5** mit 3.42 g (17.7 mmol) des Glycins, 1.83 g (26.5 mmol) NaNO₂ und 36 mL 13%iger Salzsäure. Es wurden 3.39 g (86%) des *N*-Nitroso-*N*-mesitylglycins erhalten.^{xlvi}

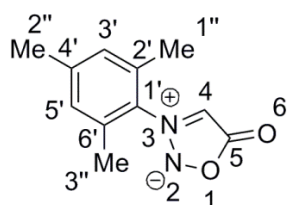
¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 2.16 (s, 6 H, 1''-H₃C+3''-H₃C), 2.30 (s, 3 H, 2''-H₃C), 4.40 (s, 2 H, 2-H₂C), 7.05 (s, 2 H, 3'-HC+5'-HC), 12.94 (s, 1 H, HO) ppm.

^{xlvi} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[281].

^{xlvi} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[281].

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO, d_6): $\delta = 17.8$ (+), 20.5 (+), 50.7 (-), 129.3 (+), 135.2 (o), 137.3 (o), 138.8 (o), 166.8 (o) ppm.

N-Mesitylsydnon (13)



Es wurde nach **Protokoll 2.6** verfahren, was bei einer Einwaage von 3.38 g des *N*-Nitroso-*N*-mesitylglucins zu 2.15 g (69%) des Sydnons führte. Bei einer sonst identischen Synthese konnten nach **Protokoll 2.7** über drei Schritte aus 8.02 g (36.2 mmol) des *N*-Mesityllycin-ethylesters 4.37 g (47 %) erhalten werden.^{xlvi}

Smp.: 138 °C.

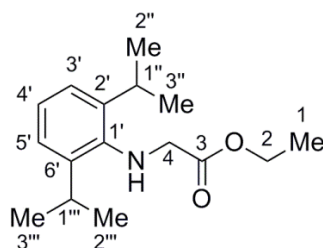
^1H -NMR (600 MHz, MeCN, d_3): $\delta = 7.13$ -7.12 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC), 6.65 (s, 1 H, 4-HC), 2.35 (s, 3 H, 2'-HC), 2.15 (s, 6 H, 1'-HC+3'-HC) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, MeCN, d_3): $\delta = 16.8$ ($\text{H}_3\text{C}-1''+\text{H}_3\text{C}-3''$), 21.2 ($\text{H}_3\text{C}-2''$), 98.6 (HC-4 [$^1J_{\text{CC}}$ (DMSO, d_6) = 86.0 Hz]), 130.4 (HC-3'+HC-5'), 132.4 (C-1'), 135.0 (HC-2'+HC-6'), 143.3 (C-4'), 169.9 (C-5 [$^1J_{\text{CC}}$ (DMSO, d_6) = 86.0 Hz]) ppm.

^{15}N -NMR (61 MHz, DMSO, d_6): $\delta = -32.7$ (*N*-2), -102.0 (*N*-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3125, 3125, 2964, 2921, 2856, 1875, 1733, 1601, 1452, 1358, 1291, 1222, 1177, 1086, 1040, 1021, 1005, 956, 937, 908, 872, 841, 744, 722, 669, 594, 571, 550, 514, 499 \text{ cm}^{-1}$.

^{xlvi} Das ^1H -NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[281].

***N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)glycin-ethylester**

Der Ester wurde nach **Protokoll 2.1** aus 5.1 g (5.4 mL, 28.8 mmol) 2,6-Diisopropylanilin, 5.76 g (3.9 mL, 34.5 mmol) Bromessigsäure-ethylester, 4.70 g Natriumacetat (28.8 mmol) und 10 mL Ethanol dargestellt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch mit PE:EE = 10:1 und lieferte 4.32 g (57%).^{xlvi}

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 1.16 (d, J = 6.8 Hz, 12 H, 2''-H₃C+3''-H₃C+2'''-H₃C+3'''-H₃C), 1.19 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, 1-H₃C), 3.29 (sept, J = 6.8 Hz, 2 H, 1''-HC+1'''-HC), 3.66 (d, 2 H, J = 6.5 Hz, 4-H₂C), 4.07 (t, J = 6.5 Hz, 1 H, HN), 4.13 (q, J = 7.1 Hz, 2 H, 2-H₂C), 6.95–6.99 (m, 1 H, 4'-HC), 7.03–7.05 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO, d₆): δ = 14.0 (H₃C-1), 24.1 (H₃C-2''+H₃C-3''+H₃C-2''' +H₃C-3'''), 27.0 (HC-1''+HC-1'''), 52.0 (H₂C-4), 60.5 (H₂C-2), 123.26 (HC-3'+HC-5'), 123.28 (HC-4'), 141.6 (C-2'+C-6'), 142.7 (C-1'), 171.5 (C-3) ppm.^{xlvi}

MS (ESI, 0 V): m/z (%) = 264.1 (48) [M+H]⁺, 286.1 (100) [M+Na]⁺, 549.3 (23) [2M+Na]⁺.

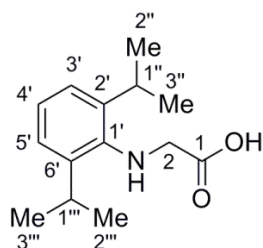
MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 264.1 (100) [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961, 2868, 1737, 1591, 1458, 1446, 1383, 1370, 1338, 1301, 1255, 1203, 1117, 1056, 1023, 930, 873, 846, 803, 758, 736, 664, 621, 576, 526, 506, 481, 471, 437, 427 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 264.1958 Da [M+H]⁺, gef.: 264.1964 Da [M+H]⁺.

^{xlvi} Die Verbindung wurde im Rahmen einer Masterarbeit dargestellt^[23].

^{xlvi} Wegen der sehr eng beieinander liegenden Signale für die drei aromatischen CH-Gruppen wurde das Kohlenstoffspektrum mit einer Frequenz von 150 MHz gemessen.

***N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)glycin**

Aus 5.90 g (22.4 mmol) des Esters wurde nach **Protokoll 2.3** das *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)glycin mit einer Ausbeute von 5.25 g (> 99%) dargestellt.¹

Smp.: 112 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (d, 12 H, *J* = 6.7 Hz, 2''-H₃C+3''-H₃C+2'''-H₃C+3'''-H₃C), 3.25 (sept, *J* = 6.7 Hz, 2 H, 1''-HC+1'''-HC), 3.77 (s, 2 H, 2-H₂C), 7.13 (m, 3 H, 3'-HC+4'-HC+5'-HC), 8.12 (s, 2 H, HN+HO) ppm.

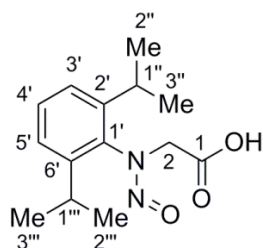
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 24.2 (H₃C-2''+H₃C-3''+H₃C-2''' + H₃C-3'''), 28.0 (H₃C-1''+H₃C-1'''), 52.8 (H₂C-2), 124.1 (HC-3'+HC-5'), 125.5 (HC-4'), 139.7 (C-1'), 142.2 (C-2'+C-6'), 174.2 (C-1) ppm.

MS (ESI, 30 V): *m/z* (%) = 236.1 (100) [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3385, 2962, 2929, 2869, 1723, 1578, 1481, 1460, 1445, 1384, 1364, 1331, 1216, 1116, 1104, 1058, 1045, 1019, 942, 915, 884, 840, 802, 755, 667, 586, 545, 478, 447, 430, 421, 410 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 236.1645 Da [M+H]⁺, gef.: 236.1651 Da [M+H]⁺.

¹ Die Verbindung wurde im Rahmen einer Masterarbeit dargestellt^[23].

***N*-Nitroso-*N*-(2',6'-diisopropylphenyl)glycin**

Nach **Protokoll 2.5** wurden aus 4 g des Glycins nach säulenchromatographischer Aufreinigung ($\text{CHCl}_3\text{:MeOH} = 10\text{:}1$) 2.566 g (57%) erhalten.^{li}

Smp.: 189 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.15$ (d, 6 H, $J = 6.8$ Hz, $2''\text{-H}_3\text{C} + 3''\text{-H}_3\text{C}$ oder $2'''\text{-H}_3\text{C} + 3'''\text{-H}_3\text{C}$), 1.20 (d, 6 H, $J = 6.8$ Hz, $2''\text{-H}_3\text{C} + 3''\text{-H}_3\text{C}$ oder $2'''\text{-H}_3\text{C} + 3'''\text{-H}_3\text{C}$), 2.97 (sept, 2 H, $J = 6.8$ Hz, $1''\text{-HC} + 1'''\text{-HC}$), 4.32 (s, 2 H, $2\text{-H}_2\text{C}$), $7.28\text{--}7.31$ (m, 2 H, $3'\text{-HC} + 5'\text{-HC}$), $7.44\text{--}7.48$ (m, 1 H, $4'\text{-HC}$) ppm.^{lii}

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO, d_6): $\delta = 23.7$ ($\text{H}_3\text{C-}2'' + \text{H}_3\text{C-}3''$ oder $\text{H}_3\text{C-}2''' + \text{H}_3\text{C-}3'''$), 24.7 ($\text{H}_3\text{C-}2'' + \text{H}_3\text{C-}3''$ oder $\text{H}_3\text{C-}2''' + \text{H}_3\text{C-}3'''$), 28.4 ($\text{HC-}1'' + \text{HC-}1'''$), 50.7 ($\text{H}_2\text{C-}2$), 124.5 ($\text{HC-}3' + \text{HC-}5'$), 130.6 ($\text{HC-}4'$), 137.1 ($\text{C-}1'$), 146.9 ($\text{C-}2' + \text{C-}6'$), 169.1 ($\text{C-}1$) ppm.

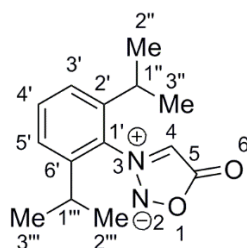
MS (ESI, 50 V): m/z (%) = 287.1 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^{\oplus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2964, 2931, 2870, 1726, 1664, 1592, 1459, 1431, 1384, 1363, 1304, 1272, 1248, 1225, 1176, 1154, 1144, 1109, 1057, 1021, 956, 936, 900, 873, 804, 759, 736, 699, 630, 595, 587, 549, 515, 504, 455, 408\text{ cm}^{-1}$.

HRESI-MS: Ber.: 287.1366 Da $[\text{M} + \text{Na}]^{\oplus}$, gef.: 287.1372 Da $[\text{M} + \text{Na}]^{\oplus}$.

^{li} Die Verbindung wurde im Rahmen einer Masterarbeit dargestellt^[23].

^{lii} Die genaue Zuordnung, welches Dublett zu welchen Methylprotonen gehört, gelang bisher nicht.

***N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon (14)**

Nach **Protokoll 2.7** wurden 4,0 g (15.1 mmol) des *N*-Nitroso-*N*-(2',6'-diisopropylphenyl)-glycins mit 20 mL Trifluoressigsäureanhydrid zu 1.96 g (52%) des Sydnon umgesetzt.^{liii}

Smp.: 131 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 (d, 6 H, *J* = 6.9 Hz, 2''-H₃C+3''-H₃C oder 2'''-H₃C+3'''-H₃C), 1.22 (d, 6 H, *J* = 6.9 Hz, 2'''-H₃C+3'''-H₃C oder 2''-H₃C+3''-H₃C), 2.56 (sept, 2 H, *J* = 6.9 Hz, 1''-HC+1'''-HC), 6.41 (s, 1 H, 4-HC), 7.35 – 7.36 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC), 7.58 – 7.60 (m, 1 H, 4'-HC) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 24.2 (H₃C-2''+H₃C-3'' oder H₃C-2''' +H₃C-3'''), 24.6 (H₃C-2''' +H₃C-3''' oder H₃C-2''+H₃C-3''), 28.6 (HC-1''+HC-1'''), 98.6 (HC-4 [¹*J*_{CC} (DMSO,d₆) = 85.6 Hz]), 124.6 (HC-3'+HC-5'), 130.8 (C-1'), 132.5 (C-4'), 144.8 (C-2'+C-6'), 169.1 (C-5 [¹*J*_{CC} (DMSO,d₆) = 85.6 Hz]) ppm.

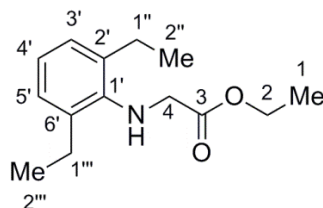
¹⁵N-NMR (61 MHz, DMSO,d₆): δ = -31.7 (*N*-2), -103.1 (*N*-3) ppm.

MS (ESI, 30 V): *m/z* (%) = 269.1 (40) [M+Na][⊕], 515.2 (100) [2M+Na][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3121, 2967, 2931, 2871, 1753, 1741, 1597, 1477, 1464, 1432, 1387, 1354, 1329, 1298, 1279, 1251, 1200, 1181, 1169, 1114, 1101, 1079, 1060, 1045, 1006, 935, 845, 809, 802, 761, 756, 734, 707, 632, 612, 572, 495, 435 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 269.1260 Da [M+Na][⊕], gef.: 269.1266 Da [M+Na][⊕].

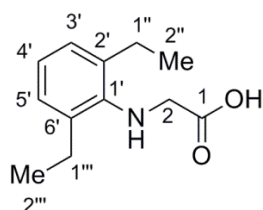
^{liii} Die Verbindung wurde im Rahmen einer Masterarbeit dargestellt^[23].

***N*-(2',6'-Diethylphenyl)glycin-ethylester**

Der Ester wurde, dem **Protokoll 2.1** folgend, aus 10.0 g (11.0 mL, 51.5 mmol) 2,6-Diethylanilin, 7.57 g (6.6 mL, 61.8 mmol) Chloressigsäureethylester, 8.41 g (61.8 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in einer Ausbeute von 11.67 g (96%) dargestellt.^{liv}

¹H-NMR (400 MHz, DMSO,*d*₆): δ = 1.15 (t, 6 H, J = 7.5 Hz, 2'- H_3C +2''- H_3C), 1.17 (d, 3 H, J = 7.1 Hz, 2- H_3C), 2.62 (q, 4 H, J = 7.5 Hz, 1'- H_2C +1''- H_2C), 3.74 (d, 2 H, J = 6.5 Hz, 4- H_2C), 4.10 (q, 2 H, J = 7.1 Hz, 3'- HC +5'- HC), 4.21 (t, 1 H, J = 6.5 Hz, NH), 6.85–6.81 (m, 1 H, 4'- HC), 6.96–6.94 (m, 2 H, 3'- HC +5'- HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO,*d*₆): δ = 14.0 (H_3C -1), 14.6 (H_3C -2'+ H_3C -2''), 24.0 (H_2C -1'+ H_2C -1''), 50.3 (H_2C -4), 60.4 (H_2C -2), 121.8 (HC-4'), 126.4 (HC-3'+HC-5'), 134.7 (C-2'+C-6'), 144.4 (C-1'), 171.8 (C-3) ppm.

***N*-(2',6'-Diethylphenyl)glycin**

Unter Verwendung des **Protokolls 2.3** wurde das Glycin aus 2.20 g (9.3 mmol) *N*-(2',6'-Diethylphenyl)glycin-ethylester und 0.67 g (28.0 mmol) LiOH in 20 mL Lösemittel synthetisiert. Es resultierten 1.53 g (79%) des Glycins.^{lv}

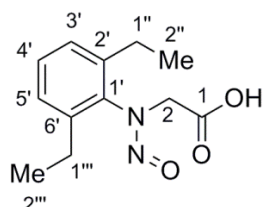
^{liv} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[282], allerdings ist die Auflösung besser, wodurch die Lage der Triplettssignale besser bestimmt werden kann.

^{lv} Die Verbindung wurde bereits durch TESSIER und CLARK^[282] beschrieben, allerdings wurde bisher noch kein NMR-Spektrum davon publiziert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.15 (t, 6 H, J = 7.5 Hz, $2''\text{-H}_3\text{C}+2'''\text{-H}_3\text{C}$), 2.61 (q, 4 H, J = 7.5 Hz, $1''\text{-H}_2\text{C}+1'''\text{-H}_2\text{C}$), 3.66 (s, 2 H, $2\text{-H}_2\text{C}$), 4.10 (q, 2 H, J = 7.1 Hz, $3'\text{-HC}+5'\text{-HC}$), 4.21 (t, 1 H, J = 6.5 Hz, HN), 6.84–6.81 (m, 1 H, $4'\text{-HC}$), 6.96–6.94 (m, 2 H, $3'\text{-HC}+5'\text{-HC}$), 8.87 (br. s, 1 H, OH) ppm.^{lvi}

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.6 ($\text{H}_3\text{C-}2''+\text{H}_3\text{C-}2'''$), 24.1 ($\text{H}_2\text{C-}1''+\text{H}_2\text{C-}1'''$), 50.4 ($\text{H}_2\text{C-}2$), 121.7 ($\text{HC-}4'$), 126.5 ($\text{HC-}3'+\text{HC-}5'$), 134.5 (o), 144.8 (o), 171.8 ($\text{C-}1$) ppm.

N-Nitroso-*N*-(2',6'-diethylphenyl)glycin



2.1 g (10.1 mmol) *N*-(2',6'-Diethylphenyl)glycin werden mit 1.29 g (15.2 mmol) NaNO_2 nach **Protokoll 2.5** mit 36 mL Salzsäure zu 1.19 g (50%) des *N*-Nitroso-*N*-(2',6'-diethylphenyl)-glycins umgesetzt.

Smp.: 140 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.08 (t, 6 H, J = 7.6 Hz, $2''\text{-H}_3\text{C}+2'''\text{-H}_3\text{C}$), 2.54 (q, 4 H, J = 7.6 Hz, $1''\text{-HC}+1'''\text{-HC}$), 4.43 (s, 2 H, $2\text{-H}_2\text{C}$), 7.31–7.29 (m, 2 H, $3'\text{-HC}+5'\text{-HC}$), 7.46–7.42 (m, 1 H, $4'\text{-HC}$), 12.92 (br. s, 1H, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): δ = 15.2 ($\text{H}_3\text{C-}2''+\text{H}_3\text{C-}2'''$), 23.7 ($\text{H}_2\text{C-}1''+\text{H}_2\text{C-}1'''$), 51.4 ($\text{H}_2\text{C-}2$), 127.1 ($\text{HC-}3'+\text{HC-}5'$), 130.0 ($\text{HC-}4'$), 138.5 ($\text{C-}1'$), 141.7 ($\text{C-}2'+\text{C-}6'$), 166.6 ($\text{C-}1$) ppm.

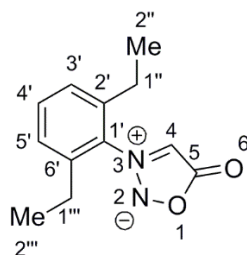
MS (ESI, 10 V): m/z (%) = 258.0 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$.

^{lvi} Das NH -Proton ist aufgrund des schnellen H-D-Austausches nicht sichtbar.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2971, 2937, 2875, 1720, 1635, 1438, 1399, 1369, 1336, 1280, 1256, 1242, 1224, 1153, 1115, 1080, 1059, 1046, 1025, 965, 911, 881, 863, 814, 789, 773, 752, 743, 702, 620, 595, 543, 501, 489, 441, 428, 419, 413 cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber.: 259.1059 Da $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$, gef.: 259.1059 Da $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$.

***N*-(2',6'-Diethylphenyl)sydnon (15)**



Aus 1.19 g des *N*-Nitroso-*N*-(2',6'-diethylphenyl)glycins wurden nach **Protokoll 2.7** das *N*-(2',6'-Diethylphenyl)sydnon mit einer Ausbeute von 0.64 g (58%) dargestellt.

Smp.: 100 °C.

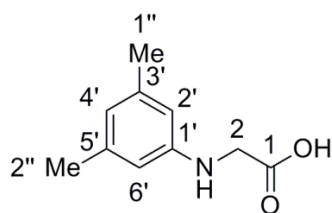
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeCN-d_3): δ = 1.16 (t, 6 H, J = 7.6 Hz, $2''\text{-H}_3\text{C}+2'''\text{-H}_3\text{C}$), 2.46 (q, 4 H, J = 7.6 Hz, $1''\text{-HC}+1'''\text{-HC}$), 6.73 (s, 1 H, 4-HC), 7.38–7.36 (m, 2 H, $3''\text{-HC}+5''\text{-HC}$), 7.59–7.55 (m, 1 H, $4'\text{-HC}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeCN-d_3): δ = 15.9 ($\text{H}_3\text{C-}2''\text{+H}_3\text{C-}2'''$), 24.4 ($\text{H}_2\text{C-}1''\text{+H}_2\text{C-}1'''$), 99.4 (HC-4), 128.4 (HC- $3''\text{+HC-}5''$), 133.2 (C- $4'$), 133.3 (C- $1'$), 141.2 (C- $2'\text{+C-}6'$), 169.6 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 225.1 (97.5) $[\text{M}+\text{Li}]^{\oplus}$, 241.1 (55) $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$, 443.2 (100) $[2\text{M}+\text{Li}]^{\oplus}$.

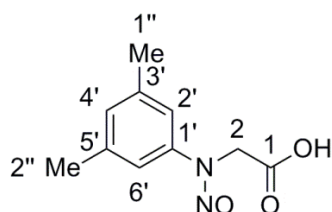
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3132, 2968, 2934, 2874, 1778, 1738, 1702, 1683, 1602, 1588, 1464, 1453, 1434, 1383, 1373, 1352, 1320, 1253, 1203, 1170, 1114, 1083, 1056, 1037, 1006, 985, 937, 874, 844, 802, 755, 732, 720, 634, 575, 537, 477, 406 cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber.: 241.0953 Da $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$, gef.: 241.0953 Da $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$.

***N*-(3',5'-Dimethylphenyl)glycin**

3.63 g (30.0 mmol) 3,5-Dimethylanilin, 5.04 g (3.34 mL, 30.0 mmol) Bromessigsäureethylester, 2.95 g Natriumacetat (36.0 mmol) und 8 mL Ethanol wurden bei 100 °C für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in Eiswasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Das Intermediat wurde mit einer 10 %igen Natronlauge für 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 3 bis 4 eingestellt und mit Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Das Lösemittel wurde entfernt und der Niederschlag getrocknet. Es resultierten 4.1 g (76%) des Glycins.^{lvii}

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 2.13 (s, 6 H, 1'-H₃C+2'-H₃C), 6.15 (s, 2 H, 2'-HC+6'-HC), 6.21 (s, 1 H, 4'-HC), 8.80 (s, 2 H, HN+HO) ppm.

***N*-Nitroso-*N*-(3',5'-dimethylphenyl)glycin**

4.1 g (22.8 mmol) *N*-(3',5'-Dimethylphenyl)glycin wurden in Wasser suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser gekühlten Lösung wurden 1.59 g NaNO₂ (22.8 mmol) in 10 mL Wasser getropft. Die Mischung wurde für eine Stunde bei 0 °C gerührt und dann abfiltriert. Das Filtrat wurde mit etwa 6 mL konz. Salzsäure versetzt und das Produkt abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Es resultierten 1.4 g (29%) des Nitrosoglycins.^{lviii}

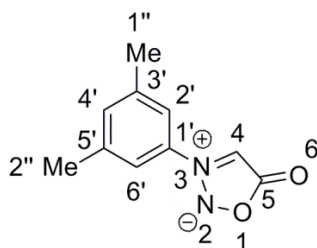
^{lvii} Die Verbindung ist lange bekannt^[281,283], ein ¹H-NMR-Spektrum wurde davon jedoch bisher nicht veröffentlicht.

^{lviii} Die Verbindung ist lange bekannt^[281], ein ¹H- oder ¹³C-NMR-Spektrum wurde davon jedoch bisher nicht veröffentlicht.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.38$ (s, 6 H, $1''\text{-H}_3\text{C}+2''\text{-H}_3\text{C}$), 4.65 (s, 2 H, $2\text{-H}_2\text{C}$), 7.04 (s, 1 H, $4'\text{-HC}$), 7.12 (s, 2 H, $2'\text{-HC}+6'\text{-HC}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.4$ (+), 46.8 (-), 118.1 (+), 129.8 (+), 139.6 (o), 141.1 (o), 170.9 (o) ppm.

***N*-(3',5'-Dimethylphenyl)sydnon (16)**



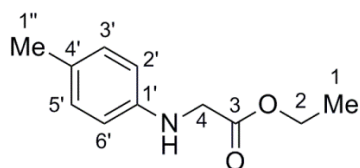
Aus 1.4 g (6.7 mmol) des *N*-Nitroso-*N*-(3',5'-dimethylphenyl)glycins wurden nach **Protokoll 2.7** (jedoch 5 Stunden unter Rückfluss) das *N*-(3',5'-Dimethylphenyl)sydnon mit einer Ausbeute von 1.0 g (78%) dargestellt.^{lix}

Smp.: 118 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeCN, d_3): $\delta = 2.40$ (s, 6 H, $1''\text{-H}_3\text{C}+2''\text{-H}_3\text{C}$), 6.93 (s, 1 H, $4'\text{-HC}$), 7.33–7.34 (m, 1 H, $4'\text{-HC}$), 7.42 (s, 2 H, $2'\text{-HC}+6'\text{-HC}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeCN, d_3): $\delta = 21.2$ (HC-1''+HC-2''), 95.3 (HC-4), 120.0 (HC-2'+HC-6'), 134.7 (HC-4'), 136.0 (C-1'), 141.6 (C-3'+C-5'), 169.9 (C-5) ppm.

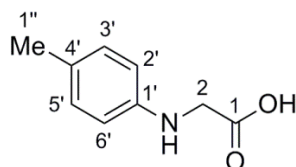
^{lix} Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht dem der Literatur^[281].

***N*-(4'-Toluy)glycin-ethylester**

5.1 g (47.6 mmol) 4-Toluidin, 7.0 g (6.1 mL, 57.1 mmol) Chloressigsäure-ethylester, 7.77 g (57.1 mmol) Natriumacetat-Trihydrat werden nach **Protokoll 2.1** zu 4.14 g (45%) des *N*-(4'-Toluy)glycin-ethylesters umgesetzt.^{lx}

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 1.19 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H, 1-*H*₃C), 2.14 (s, 3 H, 1''-*H*₃C), 3.83 (d, *J* = 6.8 Hz, 2 H, 4-*H*₂C), 4.10 (q, 2 H, *J* = 7.1 Hz, 2-*H*₂C), 5.75 (t, *J* = 6.8 Hz, 1 H, *HN*), 6.44–6.47 (m, 2 H, 2'-*HC*+6'-*HC*), 6.88 – 6.90 (m, 2 H, 3'-*HC*+5'-*HC*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, d₆): δ = 14.1 (+), 20.0 (+), 45.0 (-), 60.2 (-), 112.2 (+), 124.7 (o), 129.2 (+), 145.8 (o), 171.4 (o) ppm.

***N*-(4'-Toluy)glycin**

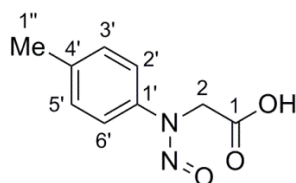
Das *N*-(4'-Toluy)glycin wurde nach **Protokoll 2.3** aus 4.14 g (21.4 mmol) des *N*-(4'-Toluy)glycin-ethylesters und 1.54 g (64.3 mmol) LiOH in 40 mL Lösemittel dargestellt. Die Ausbeute beträgt 3.5 g (99%).^{lxi}

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 2.17 (s, 3 H, 1''-*H*₃C), 3.77 (s, 2 H, 2-*H*₂C), 6.47–6.51 (m, 2 H, 2'-*HC*+6'-*HC*), 6.91–6.93 (m, 2 H, 3'-*HC*+5'-*HC*), 9.20 (br. s, 1 H, OH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, d₆): δ = 20.0 (+), 44.9 (-), 112.2 (+), 124.5 (o), 129.2 (+), 145.9 (o), 172.8 (o) ppm.

^{lx} Das ¹H- und das ¹³C-NMR-Spektrum entsprechen der Literatur^[12].

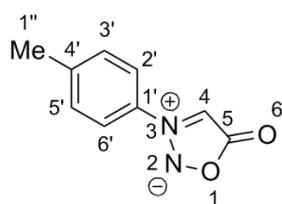
^{lxi} Das ¹H- und das ¹³C-NMR-Spektrum entsprechen der Literatur^[284].

***N*-Nitroso-*N*-(4'-toluyl)glycin**

4.02 g (24.3 mmol) *N*-(4'-Toluy)glycin wurden in Wasser suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser gekühlten Lösung wurden 2.52 g NaNO₂ (36.5 mmol) in 10 mL Wasser getropft. Die Mischung wurde für eine Stunde bei 0 °C gerührt und dann abfiltriert. Das Filtrat wurde mit etwa 8 mL konz. Salzsäure versetzt und das Produkt abgesaugt und im Vakuum getrocknet, es resultierten 3.17 g (67%) *N*-Nitroso-*N*-(4'-toluyl)glycin.^{lxii}

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 2.35 (s, 3 H, 1''-H₃C), 4.72 (s, 2 H, 2-H₂C), 7.32–7.34 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC), 7.47–7.50 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, d₆): δ = 20.5 (+), 47.1 (-), 120.0 (+), 129.9 (+), 137.2 (o), 138.1 (o), 167.2 (o) ppm.

***N*-(4'-Toluy)sydnon (17)**

Das *N*-Nitroso-*N*-(4'-toluyl)glycin (3.17 g, 16.3 mmol) wurde mit 8 mL Essigsäureanhydrid für 1.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde in Eiswasser gegossen, das Produkt abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet, wobei 1.21 g (20%) resultierten.^{lxiii}

Smp.: 126 °C.

^{lxii} Das ¹H- und das ¹³C-NMR- Spektrum entsprechen der Literatur^[284].

^{lxiii} Das ¹H- und das ¹³C-NMR- Spektrum entsprechen der Literatur^[284].

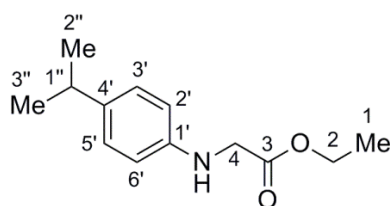
¹H-NMR (600 MHz, MeCN, d₃): δ = 2.44 (s, 3 H, 1''-H₃C), 6.95 (s, 1 H, 4-HC), 7.44–7.45 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC), 7.66–7.67 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, MeCN, d₃): δ = 21.3 (HC-1''), 95.2 (HC-4 [¹J_{CC} (DMSO, d₆) = 87.3 Hz]), 122.3 (HC-2' + HC-6'), 131.5 (HC-3' + HC-5'), 131.6 (C-1'), 144.2 (C-4'), 169.8 (C-5 [¹J_{CC} (DMSO, d₆) = 87.3 Hz]) ppm.

¹⁵N-NMR (61 MHz, DMSO, d₆): δ = -40.0 (N-2), -98.1 (N-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3436, 3139, 3055, 2930, 2345, 2117, 2028, 1930, 1885, 1747, 1600, 1534, 1509, 1445, 1351, 1311, 1291, 1226, 1173, 1122, 1081, 1044, 1026, 1009, 970, 946, 855, 835, 816, 791, 726, 693, 654, 595, 552, 493, 426 cm⁻¹.

N-(4'-Isopropylphenyl)glycin-ethylester



Protokoll 2.1 folgend wurden 5 g (5.1 mL, 37.0 mmol) 4-Isopropylanilin, 7.41 g (4.9 mL, 44.4 mmol) Bromessigsäureethylester und 6.04 g (44.4 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 10 mL Ethanol zur Reaktion gebracht. Es entstanden 7.863 g (96%) *N*-(4'-Isopropylphenyl)glycin-ethylester (rötliches Öl).^{lxiv}

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 1.13 (d, 6 H, J = 6.8 Hz, 2''-H₃C+3''-H₃C), 1.19 (t, 3 H, J = 7.1 Hz, 1-H₃C), 2.72 (sept, 1 H, 1''-HC), 3.84 (d, 2 H, J = 6.5 Hz, 4-H₂C), 4.10 (q, 2 H, J = 7.1 Hz, 2-H₂C), 5.76 (t, 1 H, J = 6.5 Hz, NH), 6.45–6.49 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC), 6.93–6.97 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC) ppm.

^{lxiv} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[285], jedoch ist die Beschreibung und Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums dort lückenhaft.

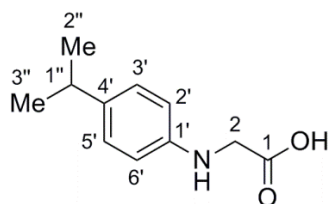
^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 14.2$ ($\text{H}_3\text{C-1}$), 24.3 ($\text{H}_3\text{C-2''}+\text{H}_3\text{C-3''}$), 32.5 (HC-1''), 45.0 ($\text{H}_2\text{C-4}$), 60.2 ($\text{H}_2\text{C-2}$), 112.1 ($\text{HC-2'}+\text{HC-6'}$), 126.6 ($\text{HC-3'}+\text{HC-5'}$), 136.3 (C-4'), 146.1 (C-1'), 171.5 (C-3) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 222.1 (100) $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3400, 2958, 2868, 1737, 1616, 1582, 1520, 1462, 1446, 1393, 1372, 1347, 1316, 1291, 1256, 1204, 1185, 1139, 1096, 1052, 1023, 820, 729, 642, 600, 549, 486, 445, 418, 409 \text{ cm}^{-1}$.

HRESI-MS: Ber.: 244.1313 Da $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$, gef.: 244.1313 Da $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$.

N-(4'-Isopropylphenyl)glycin



Aus 7.8 g (35.2 mmol) des Esters, 2.53 g (105.6) LiOH und 60 mL Lösemittel wurden, dem **Protokoll 2.3** folgend, 6.5 g (95%) *N*-(4'-Isopropylphenyl)glycin synthetisiert.

Smp.: $189 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H -NMR (400 MHz, MeOD-d_4): $\delta = 1.26$ (d, 6 H, $J = 7.0 \text{ Hz}$, $2''\text{-H}_3\text{C}+3''\text{-H}_3\text{C}$), 2.98 (sept, 1 H, $J = 7.0 \text{ Hz}$, $1''\text{-HC}$), 4.30 (s, 2 H, $2\text{-H}_2\text{C}$), $7.43\text{--}7.50$ (m, 4 H, $2'\text{-HC}+3'\text{-HC}+5'\text{-HC}+6'\text{-HC}$) ppm.^{lxv}

^{13}C -NMR (100 MHz, MeOD-d_4): $\delta = 24.2$ ($\text{H}_3\text{C-2''}+\text{H}_3\text{C-3''}$), 35.1 (HC-1''), 52.3 ($\text{H}_2\text{C-2}$), 123.8 ($\text{HC-2'}+\text{HC-6'}$), 129.3 ($\text{HC-3'}+\text{HC-5'}$), 134.1 (C-1'), 152.3 (C-4'), 168.5 (C-3) ppm.

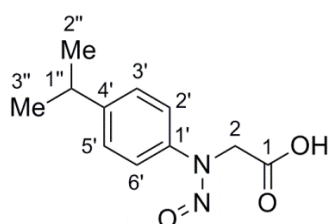
MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 194.1 (100) $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$.

^{lxv} Das OH-Proton ist aufgrund des schnellen H / D-Austausches nicht beobachtbar.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3416, 3019, 2954, 2882, 2865, 2813, 2710, 2560, 2494, 2398, 1747, 1707, 1650, 1604, 1542, 1506, 1466, 1442, 1408, 1361, 1319, 1306, 1287, 1214, 1197, 1112, 1103, 1058, 1046, 1030, 1018, 912, 870, 853, 831, 798, 734, 718, 643, 638, 555, 537, 497, 458, 423 cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber.: 194.1181 Da $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$, gef.: 194.1181 Da $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$.

***N*-Nitroso-*N*-(4'-isopropylphenyl)glycin**



Ausgehend von **Protokoll 2.5** wurden aus 3.01 g (15.6 mmol) des Glycins, 1.62 g NaNO_2 (23.5 mmol) und 36 mL Salzsäure 2.09 g (60%) *N*-Nitroso-*N*-(4'-isopropylphenyl)glycin erhalten.

Smp.: 103 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.23 (d, 6 H, J = 6.9 Hz, 2''- H_3C +3''- H_3C), 2.95 (sept, 1 H, J = 6.9 Hz, 1''- HC), 4.73 (s, 2 H, 2- H_2C), 7.39–7.41 (m, 2 H, 3'- HC +5'- HC), 7.51–7.53 (m, 2 H, 2'- HC +6'- HC) ppm.^{lxvi}

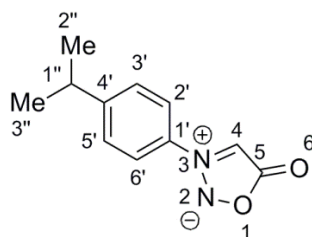
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): δ = 23.8 (H_3C -2''+ H_3C -3''), 33.1 (HC -1''), 47.1 (H_2C -2), 120.1 (HC -2'+ HC -6'), 127.4 (HC -3'+ HC -5'), 139.3 (C -1'), 148.1 (C -4'), 167.3 (C -1) ppm.

MS (ESI, 15 V): m/z (%) = 221.1 (20) $[\text{M}-\text{H}]^{\ominus}$, 443.2 (60) $[2\text{M}-\text{H}]^{\ominus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3034, 2964, 2933, 2872, 2766, 2656, 2565, 1724, 1635, 1537, 1511, 1452, 1421, 1392, 1365, 1339, 1307, 1282, 1253, 1229, 1187, 1145, 1117, 1100, 1059, 1041, 1013, 964, 955, 906, 860, 827, 783, 758, 700, 640, 618, 570, 550, 523, 497, 454, 428 cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber.: 221.0899 Da $[\text{M}-\text{H}]^{\ominus}$, gef.: 221.0900 Da $[\text{M}-\text{H}]^{\ominus}$.

^{lxvi} Das OH-Proton ist aufgrund des schnellen H / D-Austausches nicht beobachtbar.

***N*-(4'-Isopropylphenyl)sydnon (18)**

Protokoll 2.6 folgend wurden, ausgehend von 6.5 g (33.6 mmol) des Glycins, über zwei Schritte 2.11 g (31%) *N*-(4'-Isopropylphenyl)sydnon dargestellt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch mit PE:EE (3:1).

Smp.: 261 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, MeCN, d₃): δ = 1.27 (d, 6 H, *J* = 6.9 Hz, 2'-H₃C+3'-H₃C), 3.04 (sept, 1 H, *J* = 6.9 Hz, 1'-HC), 6.97 (s, 1 H, 4-HC), 7.51–7.54 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC), 7.70–7.72 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC) ppm.

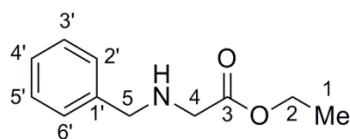
¹³C-NMR (100 MHz, MeCN, d₃): δ = 23.9 (H₃C-2'+H₃C-3'), 34.8 (HC-1'), 95.3 (HC-4 [¹*J*_{CC} (DMSO, d₆) = 87.5 Hz]), 122.5 (HC-3'+HC-5'), 129.1 (HC-3'+HC-5'), 133.8 (C-1'), 154.9 (C-4'), 168.9 (C-5 [¹*J*_{CC} (DMSO, d₆) = 87.5 Hz]) ppm.

¹⁵N-NMR (61 MHz, DMSO, d₆): δ = -39.3 (*N*-2), -97.5 (*N*-3) ppm.

MS (ESI, xx V): *m/z* (%) = 227.1 (20) [M+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3130, 2962, 2933, 2871, 1738, 1597, 1515, 1447, 1385, 1360, 1339, 1305, 1283, 1237, 1195, 1180, 1117, 1092, 1056, 1023, 1010, 954, 895, 839, 755, 735, 722, 706, 646, 598, 538, 433, 420 cm⁻¹.

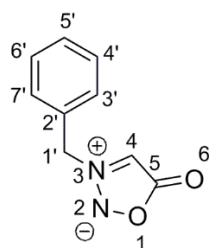
HRESI-MS: Ber.: 227.0796 Da [M+Na]⁺, gef.: 227.0795 Da [M+Na]⁺.

N-Benzylglycin-ethylester

Protokoll 2.2 folgend wurden 30.0 g (30.6 mL, 280 mmol) Benzylamin und 18.7 g Bromessigsäure-ethylester zur Reaktion gebracht. Es resultierten 17.81 g (82%) *N*-Benzylglycin-ethylester.^{lxvii}

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 1.18 (t, 3 H, J = 7.1 Hz, 1- H_3C), 2.40 (br. s, 1 H, NH), 3.28 (s, 2 H, 4- H_2C oder 5- H_2C), 3.70 (s, 2 H, 5- H_2C oder 4- H_2C), 4.08 (q, 2 H, J = 7.1 Hz, 2- H_2C), 7.18–7.25 (m, 1 H, Ph- H), 7.28–7.33 (m, 4 H, Ph- H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, d₆): δ = 14.2 (+), 49.5 (-), 52.1 (-), 60.0 (-), 126.7 (+), 128.0 (+), 128.2 (+), 140.3 (o), 172.1 (o) ppm.

N-Benzylsydnon (19)

Dem **Protokoll 2.4** folgend wurde der Ester (5.1 g, 26.4 mmol) mit 1.58 g (39.5 mmol) NaOH verseift, das Glycin wurde nicht aufgearbeitet und sofort weiter umgesetzt. Hierfür wurden 2.73 g (39.6 mmol) NaNO₂ gemäß **Protokoll 2.5** durchgeführt; das Rohprodukt wurde nach **Protokoll 2.6** zum *N*-Benzylsydnon umgesetzt. Es ergaben sich nach einer säulenchromatographischen Aufarbeitung (PE:EE = 1:1) 1.73 g (37%) über drei Schritte.^{lxviii}

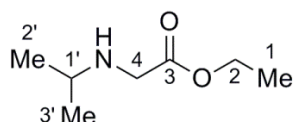
¹H-NMR (600 MHz, MeCN, d₃): δ = 5.43 (s, 2 H, 1'- H_2C), 6.47 (s, 1 H, 4- HC), 7.43–7.45 (m, 5 H, 2'- HC +3'- HC +4'- HC +5'- HC +6'- HC +7'- HC) ppm.

^{lxvii} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[286].

^{lxviii} Das ¹H-NMR-Spektrum entspricht der Literatur^[12].

^{13}C -NMR (150 MHz, MeCN, d_3): $\delta = 56.8$ ($\text{H}_2\text{C}-1'$), 94.9 ($\text{HC}-4$), 128.9 ($\text{HC}-3'+\text{HC}-5'$), 129.2 ($\text{HC}-4'+\text{HC}-6'$), 129.6 ($\text{HC}-5'$), 131.9 ($\text{C}-2'$), 169.0 ($\text{C}-5$) ppm.

N-Isopropylglycin-ethylester

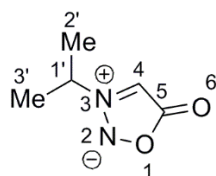


30.0 g (43.4 mL, 507.5 mmol) Isopropylamin, 34.05 g (22.4 mL, 203.9 mmol) Bromessigsäure-ethylester in 36 ml Et_2O (abs.) wurden, dem **Protokoll 2.2** folgend, zur Reaktion gebracht. Es resultierten 27.39 g (93%) des *N*-Isopropylglycin-ethylesters.

^1H -NMR (400 MHz, DMSO, d_6): $\delta = 0.94$ (d, 6 H, $J = 6.2$ Hz, $2'-\text{H}_3\text{C}+3'-\text{H}_3\text{C}$), 1.19 (t, 3 H, $J = 7.1$ Hz, $1-\text{H}_3\text{C}$), 1.76 (br. s, 1 H, NH), 2.71 (sept, 1 H, $J = 6.2$ Hz, $1'-\text{HC}$), 3.29 (s, 2 H, $4-\text{H}_2\text{C}$), 4.08 (q, 2 H, $J = 7.1$ Hz, $2-\text{H}_2\text{C}$) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO, d_6): $\delta = 14.2$ (+), 22.6 (+), 47.4 (+), 48.1 (-), 59.9 (-), 172.4 (o) ppm.

N-Isopropylsydnon (20)



Ausgehend von 5.0 g (34.4 mmol) *N*-Isopropylglycin-ethylester und 2.1 g (52.5 mmol) NaOH wurde nach Protokoll 4 zunächst das *N*-Isopropylglycin hergestellt. Dieses wurde gleich (**Protokoll 2.5**) mit 3.6 g (52.2 mmol) NaNO_2 weiter zum *N*-Nitroso-*N*-isopropylglycin

umgesetzt. Mit diesem entstand nach **Protokoll 2.6** und 20 mL Acetanhydrid das *N*-Isopropylsydnon in einer Ausbeute von 1.20 g (27% über 3 Stufen).^{lxix}

¹H-NMR (600 MHz, MeCN, d₃): δ = 1.56 (d, 6 H, J = 6.8 Hz, 2'-H₃C+3'-H₃C), 4.68 (sept, 1 H, J = 6.8 Hz, 1'-HC), 6.52 (s, 1 H, 4-HC) ppm.

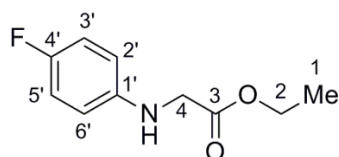
¹³C-NMR (150 MHz, MeCN, d₃): δ = 21.8 (H₃C-2'+H₃C-3'), 58.8 (HC-1'), 93.7 (HC-4 [¹ J_{CC} (DMSO, d₆) = 87.8 Hz]), 170.3 (C-5 [¹ J_{CC} (DMSO, d₆) = 87.8 Hz]) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3135, 2997, 2955, 1894, 1856, 1805, 1754, 1729, 1694, 1484, 1423, 1393, 1375, 1336, 1305, 1224, 1189, 1155, 1137, 1097, 1045, 946, 900, 842, 733, 716, 668, 611, 516, 463, 446, 421 cm⁻¹.

Raman: 3136, 2998, 2953, 2925, 2885, 2781, 2742, 1753, 1739, 1725, 1470, 1448, 1396, 1317, 1307, 1182, 1135, 1100, 1046, 950, 900, 842, 735, 706, 610, 517, 463, 355, 323, 289, 217, 150, 61 cm⁻¹.

¹⁵N-NMR (61 MHz, DMSO, d₆): δ = -35.9 (*N*-2), -84.7 (*N*-3) ppm.^{lxx}

N-(4'-Fluorphenyl)glycin-ethylester



Entsprechend dem **Protokoll 2.1** wurden 10 g (8.6 mL, 90.0 mmol) 4-Fluoranilin, 18.04 g (12.0 mL, 108.0 mmol) Bromessigsäure-ethylester, 14.70 g (108.0 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 20 mL Ethanol zur Reaktion gebracht. Es resultierten 12.18 g (69%) des *N*-(4'-Fluorphenyl)glycin-ethylesters.^{lxxi}

^{lxix} Obwohl diese Verbindung schon lange bekannt ist (bspw. KIER und DHAWAN^[112]), ist bisher noch kein NMR-Satz publiziert worden.

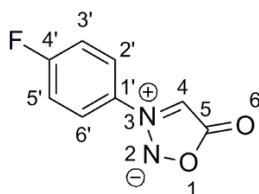
^{lxx} Die ¹⁵N-NMR-chemische Verschiebung des N(3)-Kernes (Halbwertsbreite \approx 1.8 Hz) bestätigt die Messung, die STEFANIAK^[280] 1977 mit 4.3 MHz an einem ¹⁴N-Kern (breites Signal: Halbwertsbreite = 35 ± 2 Hz) durchführte und ergänzt sie um den N(2)-Kern.

^{lxxi} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[287].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.18 (t, 3 H, J = 7.1 Hz, 1- H_3C), 3.85 (d, 2 H, J = 6.5 Hz, 4- H_2C), 4.10 (q, 2 H, J = 7.1 Hz, 2- H_2C), 5.90 (t, 1 H, J = 6.5 Hz, HN), 6.51–6.56 (m, 2 H, 2'- HC +6'- HC oder 3'- HC +5'- HC), 6.88–6.94 (m, 2 H, 3'- HC +5'- HC oder 2'- HC +6'- HC) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): δ = 14.2 ($\text{H}_3\text{C-1}$), 45.2 (-), 60.3 (-), 113.0 (d, J = 7.4 Hz, $\text{HC-2}'+\text{HC-6}'$), 115.3 (d, J = 22.0 Hz, $\text{HC-3}'+\text{HC-5}'$), 144.8 ($\text{C-1}'$), 154.6 (d, J = 231.3 Hz, $\text{HC-4}'$), 171.3 (C-3) ppm.

***N*-(4'-Fluorphenyl)sydnon (21)**



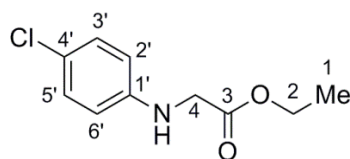
Aus 10.8 g (54.8 mmol) *N*-(4'-Fluorphenyl)glycin-ethylester wurde gemäß **Protokoll 2.3** mit 3.93 g (164.1 mmol) LiOH in 60 mL Lösemittel das Glycin bereitet. Selbiges wurde im Anschluss, ohne Aufarbeitung, mit 5.67 g (82.2 mmol) NaNO_2 nach **Protokoll 2.5** in das *N*-Nitroso-*N*-(4'-fluorphenyl)glycin überführt, aus dem dann mit 20 mL Acetanhydrid das *N*-(4'-Fluorphenyl)sydnon (**Protokoll 2.6**) in einer Ausbeute über drei Schritte von 3.73 g (38%) dargestellt wurde.^{lxxii}

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeCN-d_3): δ = 6.97 (s, 1 H, 4- HC), 7.38–7.42 (m, 2 H, 3'- HC +5'- HC), 7.82–7.84 (m, 2 H, 2'- HC +6'- HC) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeCN-d_3): δ = 95.9 (HC-4 [$^1J_{\text{CC}}$ (DMSO-d_6) = 87.6 Hz]), 118.0 (d, J = 24.1 Hz, $\text{HC-3}'+\text{HC-5}'$), 125.2 (d, J = 9.1 Hz $\text{HC-2}'+\text{HC-6}'$), 132.3 ($\text{C-1}'$), 165.4 (d, J = 251.2 Hz, $\text{C-4}'$), 169.7 (C-5 [$^1J_{\text{CC}}$ (DMSO-d_6) = 87.6 Hz]) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (61 MHz, DMSO-d_6): δ = -39.3 (N-2), -99.5 (N-3) ppm.

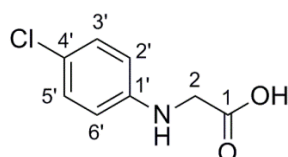
^{lxxii} Die Verbindung ist bereits seit 1966 bekannt^[288], die NMR-Daten hierzu sind jedoch nicht zugänglich^[289].

***N*-(4'-Chlorphenyl)glycin-ethylester**

Aus 10.0 g (78.4 mmol) 4-Chloranilin wurde gemäß **Protokoll 2.1** mit 15.71 g (10.5 mL, 94.1 mmol) Bromessigsäure-ethylester in 20 mL Lösemittel der *N*-(4'-Chlorphenyl)glycin-ethylester in einer Ausbeute von 13.94 g (83%) bereitet.^{lxxiii}

¹H-NMR (600 MHz, DMSO, d₆): δ = 1.19 (t, 3 H, J = 7.1 Hz, 1- H_3C), 3.88 (d, 2 H, J = 6.4 Hz, 4- H_2C), 4.11 (q, 2 H, J = 7.1 Hz, 2- H_2C), 6.19 (t, 1 H, J = 6.4 Hz, HN), 6.53–6.57 (m, 2 H, 2'- HC +6'- HC oder 3'- HC +5'- HC), 7.07–7.10 (m, 2 H, 3'- HC +5'- HC oder 2'- HC +6'- HC) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO, d₆): δ = 14.1 (H_3C -1), 44.6 (H_2C -2 oder H_2C -4), 60.3 (H_2C -4 oder H_2C -2), 113.5 (HC -2'+ HC -6' oder HC -3'+ HC -5'), 119.6 (C -1'), 128.5 (HC -3'+ HC -5' oder HC -2'+ HC -6'), 147.1 (C -4'), 171.0 (C -3) ppm.

***N*-(4'-Chlorphenyl)glycin**

Aus 4.74 g (22.2 mmol) *N*-(4'-Chlorphenyl)glycin-ethylester wurde gemäß **Protokoll 2.3** mit 1.59 g (66.4 mmol) LiOH in 48 mL Lösemittel das Glycin mit einer Ausbeute von 4.09 g (99%) bereitet.^{lxxiv}

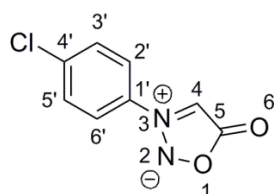
¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 4.76 (s, 2 H, H_2C -2), 7.57–7.62 (m, 2 H, 2'- HC +6'- HC), 7.70–7.77 (m, 2 H, 3'- HC +5'- HC) ppm.

^{lxxiii} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[290].

^{lxxiv} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[290]..

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 46.6$ ($\text{H}_2\text{C-2}$), 120.1 (C-1'), 121.7 (HC-2' + HC-6' oder HC-3' + HC-5'), 132.3 (HC-3' + HC-5' oder HC-2' + HC-6'), 140.5 (C-4'), 167.1 (C-1) ppm.

***N*-(4'-Chlorphenyl)sydnon (22)**



12.1 g (65.2 mmol) *N*-(4'-Chlorphenyl)glycin wurden, gemäß **Protokoll 2.5**, in 72 mL Salzsäure (13%) suspendiert und mit 6.75 g (97.8 mmol) NaNO_2 , in wenig Wasser gelöst, versetzt. Es wurde nicht aufgearbeitet, sondern gleich das Sydnon mit 30 mL Acetanhydrid (**Protokoll 2.6**) synthetisiert. Die Ausbeute betrug über zwei Reaktionsschritte 3.43 g (27%).^{lxxv}

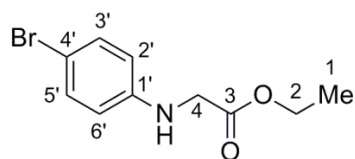
^1H -NMR (600 MHz, MeCN-d_3): $\delta = 7.00$ (s, 1 H, 4-*HC*), 7.65–7.68 (m, 2 H, 2'-*HC*+6'-*HC*), 7.77–7.79 (m, 2 H, 3'-*HC*+5'-*HC*) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, MeCN-d_3): $\delta = 95.7$ (HC-4 [$^1J_{\text{CC}}$ (DMSO-d_6) = 87.9 Hz]), 124.3 (HC-2' + HC-6'), 131.3 (HC-3' + HC-5'), 134.6 (C-1'), 138.8 (C-4'), 169.7 (C-5 [$^1J_{\text{CC}}$ (DMSO-d_6) = 87.9 Hz]) ppm.

^{15}N -NMR (61 MHz, DMSO-d_6): $\delta = -39.4$ (*N*-2), -99.8 (*N*-3) ppm.^{lxxvi}

^{lxxv} Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[12].

^{lxxvi} Die ^{15}N -NMR-chemische Verschiebung des N(3)-Kernes (Halbwertsbreite ≈ 1.2 Hz) bestätigt die Messung, die STEFANIAK^[280] 1977 mit 4.3 MHz an einem ^{14}N -Kern (breites Signal: Halbwertsbreite = 46 ± 3 Hz) durchführte und ergänzt sie um den N(2)-Kern.

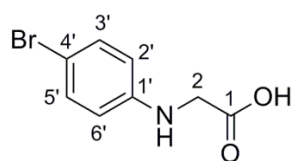
***N*-(4'-Bromphenyl)glycin-ethylester (67)**

Aus 10.0 g (58.1 mmol) 4-Bromanilin wurde gemäß **Protokoll 2.1** mit 11.65 g (7.7 mL, 69.8 mmol) Bromessigsäure-ethylester in 20 mL Lösemittel der *N*-(4'-Bromphenyl)glycin-ethylester in einer Ausbeute von 11.66 g (78%) bereitet.^{lxxvii}

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 1.19 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, 1- H_3C), 3.87 (d, J = 6.4 Hz, 2 H, 4- H_2C), 4.10 (q, 2 H, J = 7.1 Hz, 2- H_2C), 6.22 (t, J = 6.4 Hz, 1 H, HN), 6.49 – 6.53 (m, 2 H, 2'- HC +6'- HC), 7.18–7.22 (m, 2 H, 3'- HC +5'- HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, d₆): δ = 14.1 (H_3C -1), 44.5 (H_2C -4, $^1J_{CC}$ = 59.5 Hz), 60.3 (H_2C -2), 106.9 (C -1'), 114.1 (HC -2'+ HC -6' oder HC -3'+ HC -5'), 131.3 (HC -3'+ HC -5' oder HC -2'+ HC -6'), 147.4 (C -4'), 171.0 (C -3, $^1J_{CC}$ = 59.5 Hz) ppm.

¹⁵N-NMR (61 MHz, DMSO, d₆): δ = -321.6 (N) ppm.

***N*-(4'-Bromphenyl)glycin**

Der Ester wurde nach **Protokoll 2.3** mit 1.17 g (48.9 mmol) LiOH in 40 mL Lösemittel verseift. Das resultierende Glycin konnte mit 3.67 g (>99%) erhalten werden.^{lxxviii}

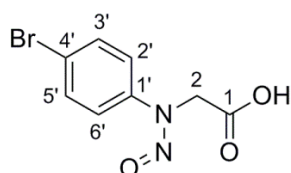
¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 3.78 (s, 2 H, 2- H_2C), 6.09 (s, 1 H, HN), 6.50–6.53 (m, 2 H, 2'- HC +6'- HC), 7.19–7.21 (m, 2 H, 3'- HC +5'- HC), 12.57 (s, 1 H, HO) ppm.

^{lxxvii} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[287].

^{lxxviii} Das ¹H-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[11].

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 44.6$ ($\text{H}_2\text{C-2}$), 106.7 ($\text{C-1}'$), 114.0 ($\text{HC-2}' + \text{HC-6}'$ oder $\text{HC-3}' + \text{HC-5}'$), 131.3 ($\text{HC-3}' + \text{HC-5}'$ oder $\text{HC-2}' + \text{HC-6}'$), 147.5 ($\text{C-4}'$), 172.3 (C-1) ppm.

***N*-Nitroso-*N*-(4'-bromphenyl)glycin (68)**

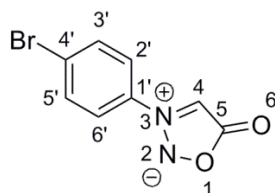


3.75 g (16.3 mmol) *N*-(4'-Bromphenyl)glycin wurden in Wasser suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser gekühlten Lösung wurden 1.59 g NaNO_2 (24.4 mmol) in 10 mL Wasser getropft. Die Mischung wurde für eine Stunde bei 0 °C gerührt und dann abfiltriert. Das Filtrat wurde mit etwa 8 mL konz. Salzsäure versetzt und das Produkt (1.71 g, 40%) abgesaugt und im Vakuum getrocknet.^{lxxix}

^1H -NMR (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 4.76$ (s, 2 H, 2- H_2C), 7.57–7.62 (m, 2 H, 2'- $\text{HC} + 6'$ - HC), 7.70–7.77 (m, 2 H, 3'- $\text{HC} + 5'$ - HC) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 46.6$ ($\text{H}_2\text{C-2}$), 120.1 ($\text{C-1}'$), 121.8 ($\text{HC-2}' + \text{HC-6}'$ oder $\text{HC-3}' + \text{HC-5}'$), 132.3 ($\text{HC-3}' + \text{HC-5}'$ oder $\text{HC-2}' + \text{HC-6}'$), 140.5 ($\text{C-4}'$), 167.1 (C-1) ppm.

***N*-(4'-Bromphenyl)sydnon (23)**



Entsprechend **Protokoll 2.6** wurden 1.69 g (6.5 mmol) des *N*-Nitroso-*N*-(4'-bromphenyl)-glycins in 14 mL Acetanhydrid erhitzt. Es resultierten 1.21 g (77%) des Sydmons.^{lxxx}

^{lxxix} Die Verbindung ist bekannt^[291], jedoch wurde hiervon noch kein NMR-Spektrum publiziert.

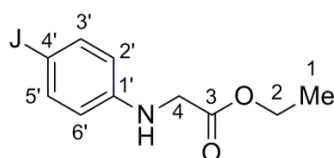
^{lxxx} Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[12].

^1H -NMR (600 MHz, MeCN, d_3): δ = 7.02 (s, 1 H, 4-*HC*), 7.70–7.72 (m, 2 H, 2'-*HC*+6'-*HC*), 7.81–7.83 (m, 2 H, 3'-*HC*+5'-*HC*) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, MeCN, d_3): δ = 95.7 (HC-4 [$^1J_{\text{CC}}$ (DMSO, d_6) = 88.3 Hz]), 124.5 (HC-2'+HC-6'), 126.9 (C-4'), 134.3 (HC-3'+HC-5'), 135.1 (C-1'), 169.9 (C-5 [$^1J_{\text{CC}}$ (DMSO, d_6) = 88.3 Hz]) ppm.

^{15}N -NMR (61 MHz, DMSO, d_6): δ = -40.2 (N-2), -100.4 (N-3) ppm.^{lxxxii}

N-(4'-Jodphenyl)glycin-ethylester



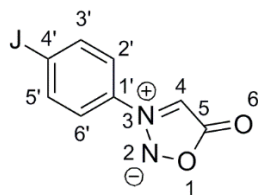
Aus 5 g (16.4 mmol) 4-Jodanilin wurde gemäß **Protokoll 2.1** mit 3.36 g (2.9 mL, 27.4 mmol) Chloressigsäure-ethylester in 10 mL Lösemittel der *N*-(4'-Jodphenyl)glycin-ethylester in einer Ausbeute von 2.82 g (40%) bereitet.^{lxxxii}

^1H -NMR (400 MHz, MeCN, d_3): δ = 1.23 (t, 3 H, J = 7.1 Hz, 1- H_3C), 3.85 (s, 2 H, 4- H_2C), 4.15 (q, 2 H, J = 7.1 Hz, 2- H_2C), 4.89 (br. s, 1 H, *HN*), 6.42–6.45 (m, 2 H, 2'-*HC*+6'-*HC*), 7.39–7.42 (m, 2 H, 3'-*HC*+5'-*HC*) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, MeCN, d_3): δ = 14.5 (H_3C -1), 45.8 (H_2C -2 oder H_2C -4), 61.8 (H_2C -4 oder H_2C -2), 78.1 (C-4'), 116.0 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 138.6 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 148.7 (C-1'), 171.9 (C-3) ppm.

^{lxxxii} Die ^{15}N -NMR-chemische Verschiebung des N(3)-Kernes (Halbwertsbreite \approx 1.3 Hz) bestätigt die Messung, die STEFANIAK^[280] 1977 mit 4.3 MHz an einem ^{14}N -Kern (breites Signal: Halbwertsbreite = 39 ± 2 Hz) durchführte und ergänzte sie um den N(2)-Kern.

^{lxxxii} Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[292].

***N*-(4'-Jodphenyl)sydnon (24)**

Ausgehend von 2.8 g (9.2 mmol) *N*-(4'-Jodphenyl)glycin-ethylester und 0.66 g (27.6 mmol) LiOH in 30 mL Solvens wurde nach **Protokoll 2.3** das Glycin dargestellt. Dieses wurde sofort mit 0.95 g (13.8 mmol) NaNO₂ in 36 mL Salzsäure nach **Protokoll 2.5** nitrosiert und im Anschluss mit 25 mL Acetanhydrid nach **Protokoll 2.6** zum Sydnon umgesetzt. Die Ausbeute betrug 1.29 g (49 %) über 3 Schritte.^{lxxxiii}

Smp.: 198 °C.

¹H-NMR (400 MHz, MeCN, d₃): δ = 6.99 (s, 1 H, 4-*HC*), 7.54–7.57 (m, 2 H, 3'-*HC*+5'-*HC*), 8.00–8.04 (m, 2 H, 2'-*HC*+6'-*HC*) ppm.

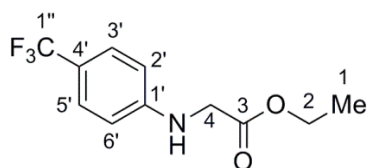
¹³C-NMR (100 MHz, MeCN, d₃): δ = 169.7 (*C*-5), 140.3 (*HC*-2'+*HC*-6' oder *HC*-3'+*HC*-5'), 135.7 (*C*-1'), 124.3 (*HC*-3'+*HC*-5' oder *HC*-2'+*HC*-6'), 98.9 (*C*-4'), 95.5 (*C*-4) ppm.

MS (ESI, 30 V): *m/z* (%) = 311.0 (40) [*M*+Na][⊕], 598.8 (100) [*2M*+Na][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3128, 3089, 3063, 3045, 2961, 1743, 1580, 1492, 1440, 1411, 1355, 1299, 1275, 1230, 1187, 1174, 1116, 1087, 1059, 1018, 1002, 947, 853, 828, 819, 725, 693, 673, 659, 649, 643, 621, 552, 497, 667 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 288.9474 Da [*M*+H][⊕], gef.: 288.9473 Da [*M*+H][⊕].

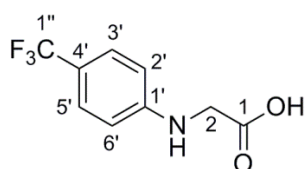
^{lxxxiii} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[129,204].

***N*-(4'-Trifluormethylphenyl)glycin-ethylester**

Aus 9.08 g (56.3 mmol) 4-Trifluormethylanilin wurde gemäß **Protokoll 2.1** mit 11.2 g (7.4 mL, 67.6 mmol) Bromessigsäure-ethylester in 20 mL Lösemittel der *N*-(4'-Trifluorphenyl)glycin-ethylester in einer Ausbeute von 4.52 g (32%) bereitet.^{lxxxiv}

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 (t, 3 H, J = 7.2 Hz, 1- H_3C), 3.92 (s, 2 H, 4- H_2C), 4.26 (q, 2 H, J = 7.2 Hz, 2- H_2C), 4.61 (br. s, 1 H, HN), 6.59–6.62 (m, 2 H, 2'- HC +6'- HC oder 3'- HC +5'- HC), 7.41–7.43 (m, 2 H, 3'- HC +5'- HC oder 2'- HC +6'- HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.3 (H_3C -1), 45.3 (H_2C -2 oder H_2C -4), 61.8 (H_2C -4 oder H_2C -2), 112.2 (HC -2'+ HC -6'), 119.8 (q, J = 32.6 Hz, C-4'), 125.0 (q, J = 270.4 Hz, C-1'), 126.8 (q, J = 3.7 Hz, HC -3'+ HC -5'), 149.5 (C-1'), 170.6 (C-3) ppm.

***N*-(4'-Trifluormethylphenyl)glycin**

Der Ester 1.52 g (6.1 mmol) wurde nach **Protokoll 2.3** mit 0.44 g (18.4 mmol) LiOH in 40 mL Lösemittel verseift. Das resultierende Glycin konnte mit 1.28 g (95%) erhalten werden.^{lxxxv}

Smp.: 99 °C.

^{lxxxiv} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[287].

^{lxxxv} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem eines gleichzeitig publizierten Artikels mit sehr viel geringerer Ausbeute^[284].

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 3.78 (s, 2 H, 2-*H*₂C), 6.64 (br. s, 1 H, *HN*), 6.66–6.68 (m, 2 H, 3'-*HC*+5'-*HC* oder 2'-*HC*+6'-*HC*), 7.38–7.40 (m, 2 H, 2'-*HC*+6'-*HC* oder 3'-*HC*+5'-*HC*), 12.69 (br. s, 1 H, *HO*) ppm.

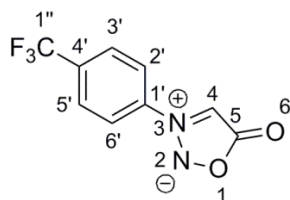
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, d₆): δ = 44.1 (*H*₂C-2), 111.6 (*HC*-2'+*HC*-6'), 115.9 (q, *J* = 31.9 Hz, *C*-4'), 125.4 (q, *J* = 269.9 Hz, *C*-1''), 126.2 (q, *J* = 3.6 Hz, *HC*-3'+*HC*-5'), 151.4 (*C*-1'), 172.2 (*C*-1) ppm.

MS (ESI, 30 V): *m/z* (%) = 220.1 (100) [*M*+*H*][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3419, 2959, 2894, 2785, 2669, 2575, 1717, 1615, 1584, 1536, 1439, 1410, 1319, 1279, 1239, 1186, 1161, 1140, 1106, 1062, 1005, 920, 823, 758, 688, 638, 619, 590, 509, 419, 414 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 220.0585 Da [*M*+*H*][⊕], gef.: 220.0585 Da [*M*+*H*][⊕].

N-(4'-Trifluorphenyl)sydnon (25)



Ausgehend von **Protokoll 2.5** wurden aus 1.97 g (9.0 mmol) des *N*-(4'-Trifluorphenyl)-glycins, 0.93 g NaNO₂ (13.5 mmol) und 36 mL Salzsäure 2.21 g (99%) *N*-Nitroso-*N*-(4'-trifluorphenyl)glycin erhalten. Nach **Protokoll 2.6** wurden 1.41 g (5.7 mmol) des *N*-Nitroso-*N*-(4-trifluorphenyl)glycins in 15 mL Acetanhydrid erhitzt. Es resultierten 0.25 g (19%) des Sydnons.^{lxxxvi}

Smp.: 139 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, MeCN, d₃): δ = 7.10 (s, 1 H, 4-*HC*), 7.97–8.00 (m, 4 H, 2'-*HC*+3'-*HC*+5'-*HC*+6'-*HC*) ppm.

^{lxxxvi} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem eines gleichzeitig publizierten Artikels^[284].

^{13}C -NMR (150 MHz, MeCN, d_3): $\delta = 96.00$ (HC-4 [$^1J_{\text{CC}}$ (DMSO, d_6) = 87.9 Hz]), 123.7 (HC-2' + HC-6'), 124.5 (q, $J = 272.1$ Hz, C-1'), 128.5 (q, $J = 3.7$ Hz, HC-3' + HC-5'), 134.2 (q, $J = 33.2$ Hz, C-4'), 138.7 (C-1'), 169.7 (C-5 [$^1J_{\text{CC}}$ (DMSO, d_6) = 87.9 Hz]) ppm.

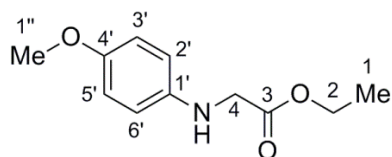
^{15}N -NMR (61 MHz, DMSO, d_6): $\delta = -39.6$ (N-2), -101.1 (N-3) ppm.

MS (ESI, 10 V): m/z (%) = 253.1 [$\text{M} + \text{Na}$] $^{\oplus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3130, 3034, 2917, 1900, 1814, 1726, 1615, 1521, 1460, 1428, 1367, 1355, 1325, 1316, 1244, 1160, 1114, 1067, 1023, 1010, 962, 950, 860, 847, 834, 777, 740, 726, 697, 683, 645, 591, 549, 509, 455, 422, 405 \text{ cm}^{-1}$.

HRESI-MS: Ber.: 253.0201 Da [$\text{M} + \text{Na}$] $^{\oplus}$, gef.: 253.0201 Da [$\text{M} + \text{Na}$] $^{\oplus}$.

***N*-(4'-Anisyl)glycin-ethylester**

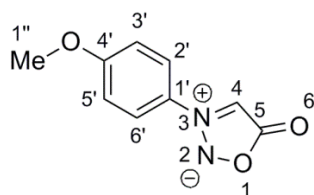


Aus 20.0 g (162.4 mmol) 4-Anisidin wurde gemäß **Protokoll 2.1** mit 32.55 g (21.7 mL, 194.6 mmol) Bromessigsäure-ethylester in 40 mL Lösemittel der *N*-(4'-Anisyl)glycin-ethylester in einer Ausbeute von 18.44 g (54%) bereitet.^{lxxxvii}

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28$ (t, 3 H, $J = 7.1$ Hz, 1- H_3C), 3.74 (s, 3 H, 1'- H_3C), 3.85 (s, 2 H, 4- H_2C), 4.04 (br. s, 1 H, HN), 4.23 (q, 2 H, $J = 7.1$ Hz, 2- H_2C), 6.56–6.60 (m, 2 H, 3'-HC + 5'-HC oder 2'-HC + 6'-HC), 7.77–7.81 (m, 2 H, 2'-HC + 6'-HC oder 3'-HC + 5'-HC) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.2$ (+), 46.9 (-), 55.8 (+), 61.2 (-), 114.4 (+), 114.9 (+), 141.3 (o), 152.7 (o), 171.4 (o) ppm.

^{lxxxvii} Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[285].

***N*-(4'-Anisyl)sydnon (26)**

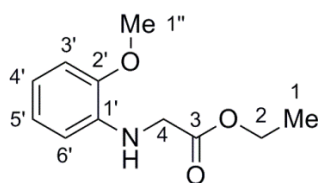
Ausgehend von 15.42 g (73.7 mmol) *N*-(4'-Anisyl)glycin-ethylester und 5.29 g (220.9 mmol) LiOH in 150 mL Solvens wurde nach **Protokoll 2.3** das Glycin dargestellt. Dieses wurde sofort mit 7.63 g (110.6 mmol) NaNO₂ in 72 mL Salzsäure nach **Protokoll 2.5** nitrosiert und im Anschluss mit 40 mL Acetanhydrid nach **Protokoll 2.6** (jedoch 3.5 h bei 100 °C) zum Sydnon umgesetzt. Die Ausbeute betrug 7.99 g (56 %) über 3 Schritte.^{lxxxviii}

¹H-NMR (600 MHz, DMSO, d₆): δ = 3.83 (s, 3 H, 1''-H₃C), 7.15–7.15 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC oder 2'-HC+6'-HC), 7.62 (s, 1 H, 4-HC), 7.81–7.82 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC oder 3'-HC+5'-HC) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO, d₆): δ = 55.9 (H₃C-1''), 94.3 (HC-4 [¹J_{CC} (DMSO, d₆) = 87.8 Hz]), 115.1 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 122.9 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 127.5 (C-1'), 162.0 (C-4'), 168.6 (C-5 [¹J_{CC} (DMSO, d₆) = 87.8 Hz]) ppm.

¹⁵N-NMR (61 MHz, DMSO, d₆): δ = -40.7 (N-2), -98.6 (N-3) ppm.

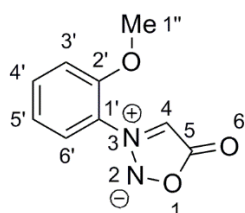
^{lxxxviii} Das ¹H-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[12].

***N*-(2'-Anisyl)glycin-ethylester**

Aus 5.0 g (40.6 mmol) 2-Anisidin wurde gemäß **Protokoll 2.1** mit 8.14 g (5.4 mL, 48.7 mmol) Bromessigsäure-ethylester in 10 mL Lösemittel der *N*-(2'-Anisyl)glycin-ethylester in einer Ausbeute von 7.65 g (90%) bereitet.^{lxxxix}

¹H-NMR (400 MHz, DMSO,d₆): δ = 1.19 (t, 3 H, J = 7.1 Hz, 1- H_3C), 3.79 (s, 3 H, 1'- H_3C), 3.91 (d, 2 H, J = 6.3 Hz, 4- H_2C), 4.12 (q, 2 H, J = 7.1 Hz, 2- H_2C), 5.21 (t, 1 H, J = 6.3 Hz, HN), 6.39–6.41 (m, 1 H, Ph- H), 6.57–6.61 (m, 1 H, Ph- H), 6.73–6.78 (m, 1 H, Ph- H), 6.81–6.83 (m, 1 H, Ph- H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO,d₆): δ = 14.1 (+), 44.6 (-), 55.3 (+), 60.3 (-), 109.3 (+), 109.8 (+), 116.3 (+), 120.9 (+), 137.2 (o), 146.4 (o), 171.2 (o) ppm.

***N*-(2'-Anisyl)sydnon (27)**

Ausgehend von 7.65 g (36.6 mmol) *N*-(2'-Anisyl)glycin-ethylester und 4.38 g (109.5 mmol) NaOH wurde nach **Protokoll 2.4** das Glycin dargestellt. Dieses wurde sofort mit 3.78 g (54.8 mmol) NaNO₂ in 36 mL Salzsäure nach **Protokoll 2.5** nitrosiert und im Anschluss mit 30 mL Acetanhydrid nach **Protokoll 2.6** zum Sydnon umgesetzt. Die Ausbeute betrug 1.85 g (26 %) über 3 Schritte.^{xc}

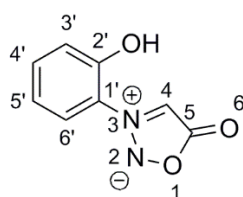
^{lxxxix} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[287].

^{xc} Das ¹H-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[291].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.95 (s, 3 H, $1'\text{-H}_3\text{C}$), 6.77 (s, 1 H, 4-*HC*), 7.13–7.17 (m, 2 H, $2'\text{-HC}+6'\text{-HC}$ oder $3'\text{-HC}+5'\text{-HC}$), 7.59–7.63 (m, 2 H, $3'\text{-HC}+5'\text{-HC}$ oder $2'\text{-HC}+6'\text{-HC}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 56.3 ($\text{H}_3\text{C-1}'$), 98.2 (HC-4), 112.9 (+), 121.3 (+), 123.8 ($\text{C-1}'$), 125.4 (+), 133.5 (+), 152.2 ($\text{C-4}'$), 169.2 (C-5) ppm.

N-(2'-Hydroxyphenyl)sydnon (**28**)



0.12 g (0.6 mmol) *N*-(2'-Anisyl)sydnon (**27**) und 0.81 g (6.1 mmol) AlCl_3 in 15 mL DCM (abs.) wurden 3 Tage bei Raumtemperatur unter Inertbedingungen gerührt. Die Reaktion wurde alsdann mit einer 10%igen NaOAc-Lösung abgebrochen. Die Entschüttung lieferte etwa 11 mg (10 %) des Produktes.^{xc1}

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.03 (dt, 1 H, J_1 = 8.1 Hz, J_2 = 1.1 Hz, $5'\text{-HC}$), 7.16 (dd, 1 H, J_1 = 8.1 Hz, J_2 = 1.1 Hz, $3'\text{-HC}$), 7.41 (s, 1 H, 4-*HC*), 7.51 (dt, 1 H, J_1 = 8.1 Hz, J_2 = 1.7 Hz, $4'\text{-HC}$), 7.62 (dd, 1 H, J_1 = 8.1 Hz, J_2 = 1.7 Hz, $6'\text{-HC}$), 11.07 (br. s, 1 H, *HO*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO-d_6): δ = 98.4 (HC-4), 117.5 (HC- $3'$), 119.5 (HC- $5'$), 122.2 ($\text{C-1}'$), 125.8 (HC- $6'$), 132.3 (HC- $4'$), 151.1 ($\text{C-2}'$), 168.5 (C-5) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (61 MHz, DMSO-d_6): δ = -35.4 (*N*-2), -103.9 (*N*-3) ppm.

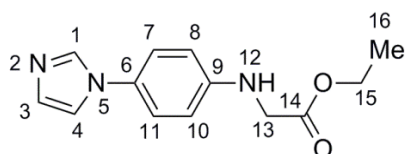
MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 201.1 (50) [$\text{M}+\text{Na}$][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3179, 3052, 2960, 2928, 2856, 2740, 2623, 2592, 1701, 1697, 1618, 1599, 1555, 1513, 1480, 1437, 1389, 1348, 1304, 1277, 1261, 1242, 1183, 1166, 1122, 1083, 1041, 1010, 953, 939, 887, 847, 825, 795, 749, 729, 691, 654, 568, 548, 528, 510, 492, 467 cm^{-1} .

^{xc1} In einer Modifizierung dieser Reaktion gelang es KIM die Ausbeute auf 44% zu steigern. Das $^{15}\text{N-NMR}$ -, IR-, ESI-MS- und HRESI-MS-Spektrum geht ebenfalls auf KIM zurück^[113].

HRESI-MS: Ber.: 179.0457 Da $[M+H]^+$, gef.: 179.0457 Da $[M+H]^+$.

***N*-(4'-(1*H*-Imidazol-1-yl)phenyl)glycin-ethylester**



2.0 g (12.6 mmol) *N*-(4-(1*H*-Imidazol-1-yl)anilin wurden entsprechend **Protokoll 2.1** mit 2.52 g (1.5 mL, 15.1 mmol) Bromessigsäure-ethylester, 2.05 g (15.1 mmol) Natriumacetat-Trihydrat und 10 mL Ethanol umgesetzt. Es resultierten 0.34 g (11%) des Esters.

Smp.: 84 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.28 (t, 3 H, J = 7.1 Hz, 16-*H*₃C), 3.96 (s, 2 H, 13-*H*₂C), 4.21 (q, 2 H, J = 7.1 Hz, 15-*H*₂C), 6.70–6.74 (m, 2 H, 8-*HC*+10-*HC*), 7.09–7.10 (m, 1 H, 3-*HC* oder 4-*HC*), 7.26–7.30 (m, 2 H, 7-*HC*+11-*HC*), 7.38–7.39 (m, 4-*HC* oder 3-*HC*), 7.92–7.93 (m, 1 H, 1-*HC*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.5 (*H*₃C-16), 46.3 (*H*₂C-13), 62.2 (*H*₂C-15), 114.3 (*HC*-8+*HC*-10), 120.3 (*HC*-3 oder *HC*-4), 124.0 (*HC*-7+*HC*-11), 128.9 (*C*-6), 129.4 (*HC*-4 oder *HC*-3), 136.9 (*HC*-1), 149.3 (*C*-9), 173.1 (*C*-14) ppm.

MS (ESI, 10 V): m/z (%) = 247.1 (100) $[M+D]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3379, 3141, 3102, 2990, 2940, 2907, 2834, 2505, 2302, 1725, 1616, 1524, 1477, 1456, 1438, 1377, 1364, 1345, 1327, 1301, 1273, 1252, 1215, 1192, 1149, 1137, 1114, 1085, 1052, 1019, 982, 956, 933, 906, 877, 853, 825, 816, 752, 720, 663, 635, 626, 596, 572, 522, 440, 412 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 247.1305 Da $[M+D]^+$, gef.: 247.1305 Da $[M+D]^+$.

16.3 Versuche zu Kapitel 3 und 4 – Halogenierungen^{xcii}

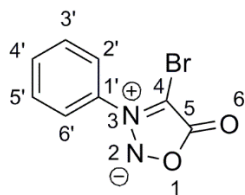
Allgemeines Vorgehen zur Synthese von 4-Bromsydnonen (Protokoll 3.1)

Das Sydnon wurde mit $n \cdot 0.9$ g wasserfreiem und getrocknetem Natriumacetat vorgelegt. 1 Äquivalent Brom wurde in 3 mL Eisessig gelöst, zu der Sydnon-Natriumacetatmischung wurden ebenfalls 3 mL Eisessig gegeben und unter gutem Rühren die Bromlösung langsam zugegeben. Es wurde bei Raumtemperatur für 1 Stunde Rühren gelassen, hiernach auf 400 mL Eiswasser gegossen und das Rohprodukt mit Dichlormethan extrahiert. Zuerst wurde mit einer etwa 10%igen Natriumthiosulfatlösung, dann mit etwa 30 mL Sole und abschließend mit einer etwa 10%igen Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

Allgemeines Vorgehen zur Synthese von 4-Jodsydnonen (Protokoll 3.2)

Das Sydnon wurde mit $n \cdot 0.9$ g wasserfreiem und getrocknetem Natriumacetat vorgelegt. 1 Äquivalent sublimiertes Jodchlorid wurde in $n \cdot 3$ mL Eisessig gelöst, zu der Sydnon-Natriumacetatmischung wurden ebenfalls $n \cdot 3$ mL Eisessig gegeben und unter gutem Rühren die Jodchloridlösung langsam zugegeben. Es wurde bei Raumtemperatur für 1 Stunde Rühren gelassen, hiernach auf 400 mL Eiswasser gegossen und das Rohprodukt mit Dichlormethan extrahiert. Zuerst wurde mit einer etwa 10%igen Natriummetabisulfitlösung, dann mit etwa 30 mL Sole und abschließend mit einer etwa 10%igen Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

^{xcii} Die Synthese der 4-Halogensydnone orientierte sich an der von DUMITRAȘCU *et al.*^[114] und KATO *et al.*^[115] vorgeschlagenen Syntheseroute. Die Alkylierung folgte der durch POTTS *et al.* beschriebenen Synthese^[128].

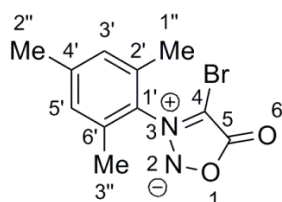
4-Brom-*N*-phenylsydnnon (44)

2.5 g (15.4 mmol) des *N*-Phenylsydnons wurden nach **Protokoll 3.1** mit 2.7 g (32.9 mmol) NaOAc, 2.46 g (0.79 mL, 15.4 mmol) Brom und 18 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Es resultierten 3.32 g (89%) des 4-Brom-*N*-phenylsydnons.^{xciii}

¹H-NMR (600 MHz, DMSO, d₆): δ = 7.71–7.74 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC), 7.76–7.78 (m, 1 H, 4'-HC), 7.82–7.83 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO, d₆): δ = 98.2 (C-4, ¹J_{CC} = 99.6 Hz), 125.3 (HC-2'+HC-6'), 130.0 (HC-3'+HC-5'), 132.6 (HC-4'), 133.7 (C-1'), 165.3 (C-5, ¹J_{CC} = 85.6 Hz) ppm.

¹⁵N-NMR (61 MHz, DMSO, d₆): δ = -35.4 (N-2), -100.7 (N-3) ppm.

4-Brom-*N*-mesitylsydnnon

1.0 g (4.9 mmol) des *N*-Mesitylsydnons wurden nach **Protokoll 3.1** mit 0.4 g (4.9 mmol) NaOAc, 0.78 g (0.25 mL, 4.9 mmol) Brom und 5.8 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Es resultierten 1.15 g (83%) des 4-Brom-*N*-mesitylsydnons.^{xciv}

Smp.: 123 °C.

^{xciii} Obwohl diese Verbindung seit langem bekannt ist^[293], gibt es derzeit weder ein publiziertes ¹H- noch ein ¹³C-NMR-Spektrum. Es wurde lediglich ein ¹⁵N-Teilspektrum von RUBIEN (Universität Wien, Spektrum-ID (SciFinder®): NMR_UWMZ014831) für das N(3)-Atom $\delta \approx -100$ ppm publiziert.

^{xciv} Das ¹H-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[281].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.12 (s, 6 H, $1''\text{-H}_3\text{C}+3''\text{-H}_3\text{C}$), 2.40 (s, 3 H, $2''\text{-H}_3\text{C}$), 7.08 (s, 2 H, $3'\text{-HC}+5'\text{-HC}$) ppm.

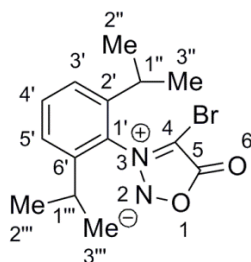
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 16.9 ($\text{H}_3\text{C-1}'''+\text{H}_3\text{C-3}'''$), 21.4 ($\text{H}_3\text{C-2}'''$), 85.4 (C-4), 129.8 ($\text{HC-3}'+\text{HC-5}'$), 130.1 (C-1'), 134.2 (C-2'+C-6'), 142.8 (C-4'), 165.9 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 589.0 (100) [$2\text{M}+\text{Na}$] $^{\oplus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957, 2919, 1754, 1739, 1729, 1703, 1605, 1482, 1454, 1435, 1413, 1382, 1336, 1306, 1294, 1210, 1186, 1134, 1038, 1011, 975, 890, 853, 735, 714, 667, 595, 577, 538, 508, 497, 489, 465, 449, 428 cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber.: 304.9896 Da [$\text{M}+\text{Na}$] $^{\oplus}$, gef.: 304.9902 Da [$\text{M}+\text{Na}$] $^{\oplus}$.

4-Brom-*N*-(2',6'-diisopropylphenyl)sydnon



0.3 g (1.2 mmol) des *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnons wurden nach **Protokoll 3.1** mit 0.9 g (11.0 mmol) NaOAc, 0.19 g (0.07 mL, 1.2 mmol) Brom und 6 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Es resultierten 0.37 g (93%) des 4-Brom-*N*-(2',6'-diisopropylphenyl)sydnons.

Smp.: 112 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.20 (d, 6 H, J = 6.8 Hz, $2''\text{-H}_3\text{C}+3''\text{-H}_3\text{C}$ oder $2'''\text{-H}_3\text{C}+3'''\text{-H}_3\text{C}$), 1.26 (d, 6 H, J = 6.8 Hz, $2'''\text{-H}_3\text{C}+3'''\text{-H}_3\text{C}$ oder $2''\text{-H}_3\text{C}+3''\text{-H}_3\text{C}$), 2.43 (sept, 2 H, J = 6.8 Hz, $1''\text{-HC}+1'''\text{-HC}$), 7.38–7.39 (m, 2 H, $3'\text{-HC}+5'\text{-HC}$), 7.61–7.65 (m, 1 H, $4'\text{-HC}$) ppm.

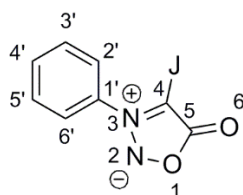
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.2$ ($\text{H}_3\text{C}-2''+\text{H}_3\text{C}-3''$ oder $\text{H}_3\text{C}-2''' + \text{H}_3\text{C}-3'''$), 25.0 ($\text{H}_3\text{C}-2''' + \text{H}_3\text{C}-3'''$ oder $\text{H}_3\text{C}-2'' + \text{H}_3\text{C}-3''$), 28.9 ($\text{HC}-1'' + \text{HC}-1'''$), 86.7 ($\text{C}-4$), 124.9 ($\text{HC}-3' + \text{HC}-5'$), 129.7 ($\text{C}-1'$), 133.0 ($\text{HC}-4'$), 145.1 ($\text{C}-2' + \text{C}-6'$), 165.7 ($\text{C}-5$) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 347.0 (7.5) $[\text{M} + \text{Na}]^{\oplus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2966, 2930, 2870, 1765, 1747, 1730, 1460, 1427, 1385, 1345, 1302, 1209, 1059, 911, 873, 859, 805, 763, 743, 735, 708, 598, 523 \text{ cm}^{-1}$.

HRESI-MS: Ber.: 347.0371 Da $[\text{M} + \text{Na}]^{\oplus}$, gef.: 347.0372 Da $[\text{M} + \text{Na}]^{\oplus}$.

4-Jod-*N*-phenylsydnnon (29)



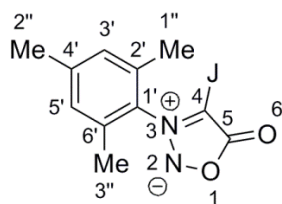
1.0 g (6.2 mmol) des *N*-Phenylsydnnon wurden nach **Protokoll 3.2** mit 1.8 g (22.0 mmol) NaOAc, 1.00 g (6.2 mmol) Jodchlorid und 12 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Es resultierten 1.17 g (66%) des 4-Jod-*N*-phenylsydnnon.^{xcv}

^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 7.79\text{--}7.82$ (m, 2 H, $2'-\text{HC} + 6'-\text{HC}$ oder $3'-\text{HC} + 5'-\text{HC}$), 7.84–7.86 (m, 1 H, $4'-\text{HC}$), 7.87–7.89 (m, 2 H, $3'-\text{HC} + 5'-\text{HC}$ oder $2'-\text{HC} + 6'-\text{HC}$) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 57.5$ ($\text{C}-4$, $^1J_{\text{CC}} = 88.8 \text{ Hz}$), 125.6 ($\text{HC}-2' + \text{HC}-6'$ oder $\text{HC}-3' + \text{HC}-5'$), 129.9 ($\text{HC}-3' + \text{HC}-5'$ oder $\text{HC}-2' + \text{HC}-6'$), 132.4 ($\text{HC}-4'$), 135.2 ($\text{C}-1'$), 169.0 ($\text{C}-5$, $^1J_{\text{CC}} = 88.8 \text{ Hz}$) ppm.

^{15}N -NMR (61 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = -26.9$ ($\text{N}-2$), -97.5 ($\text{N}-3$) ppm.

^{xcv} Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[114].

4-Jod-*N*-mesitylsydnon (30)

0.5 g (3.1 mmol) des *N*-Mesitylsydnon wurden nach **Protokoll 3.2** mit 0.9 g (11.0 mmol) NaOAc, 0.50 g (3.1 mmol) Jodchlorid und 6 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Es resultierten 0.45 g (50%) des 4-Jod-*N*-mesitylsydnon nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung mit PE:EE (6:1).

Smp.: 189 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO,*d*₆): δ = 2.03 (s, 6 H, 1''-*H*₃C+3''-*H*₃C), 2.36 (s, 3 H, 2''-*H*₃C), 7.21 (s, 3'-*HC*+5'-*HC*) ppm.

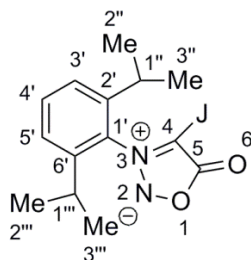
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO,*d*₆): δ = 16.3 (*H*₃C-1''+*H*₃C-3''), 20.7 (*H*₃C-2''), 58.3 (*C*-4), 129.5 (*HC*-3'+*HC*-5'), 131.2 (*C*-1'), 133.7 (*C*-2'+*C*-6'), 142.1 (*C*-4'), 168.9 (*C*-5) ppm.

¹⁵N-NMR (61 MHz, DMSO,*d*₆): δ = -25.5 (*N*-2), -99.8 (*N*-3) ppm.

MS (ESI, 30 V): *m/z* (%) = 331.0 (15) [*M*+*H*][⊕], 353.0 (100) [*M*+Na][⊕], 683.0 (75) [2*M*+Na][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960, 2919, 1712, 1696, 1482, 1400, 1382, 1304, 1200, 1183, 1008, 972, 885, 852, 801, 720, 670, 594, 576, 510 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 330.9944 Da [*M*+*H*][⊕], gef.: 330.9940 Da [*M*+*H*][⊕].

4-Jod-*N*-(2',6'-diisopropylphenyl)sydnon (38)

0.5 g (1.9 mmol) des *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnons wurden nach **Protokoll 3.2** mit 0.9 g (11.0 mmol) NaOAc, 0.31 g (1.9 mmol) Jodchlorid und 6 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Es resultierten 0.17 g (25%) des 4-Jod-*N*-(2',6'-diisopropylphenyl)sydnons.

Smp.: 134 °C.

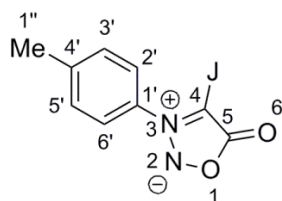
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 (d, 6 H, *J* = 6.8 Hz, 2''-H₃C+3''-H₃C oder 2'''-H₃C+3'''-H₃C), 1.28 (d, 6 H, *J* = 6.8 Hz, 2'''-H₃C+3'''-H₃C oder 2''-H₃C+3''-H₃C), 2.38 (sept, 2 H, *J* = 6.8 Hz, 1''-HC+1'''-HC), 7.36–7.39 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC), 7.60–7.64 (m, 1 H, 4'-HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 23.0 (H₃C-2''+H₃C-3'' oder H₃C-2''' +H₃C-3'''), 25.3 (H₃C-2''' +H₃C-3''' oder H₃C-2'' +H₃C-3''), 29.0 (HC-1''+HC-1'''), 53.8 (C-4), 124.9 (HC-3'+HC-5'), 131.4 (C-1'), 132.9 (HC-4'), 145.5 (C-2'+C-6'), 168.9 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): *m/z* (%) = 373.0 (48) [M+H][⊕], 395.0 (65) [M+Na][⊕], 767.0 (100) [2M+Na][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2969, 2930, 2871, 1760, 1735, 1702, 1181, 1016, 964, 939, 863, 808 764, 517 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 373.0413 Da [M+H][⊕], gef.: 373.0408 Da [M+H][⊕].

4-Jod-*N*-(4'-tolyl)sydnnon (39)

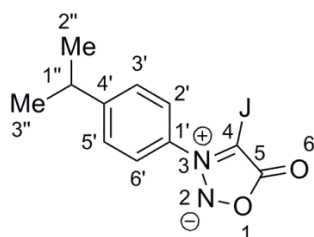
0.5 g (2.8 mmol) des *N*-(4'-Tolyl)sydnons wurden nach **Protokoll 3.2** mit 0.9 g (11.0 mmol) NaOAc, 0.46 g (2.8 mmol) Jodchlorid und 6 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Es resultierten 0.60 g (70%) des 4-Jod-*N*-(4'-tolyl)sydnons.^{xcvi}

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.51 (s, 3 H, 1''-H₃C), 7.43 – 7.49 (m, 4 H, 2'-HC+3'-HC+5'-HC+6'-HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 21.6 (H₃C-1''), 50.6 (C-4), 124.9 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 130.7 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 132.9 (C-1'), 143.5 (C-4'), 168.9 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 324.9 (100) [M+Na][⊕].

HRESI-MS: Ber.: 302.9631 Da [M+H][⊕], gef.: 302.9622 Da [M+H][⊕].

4-Jod-*N*-(4'-isopropylphenyl)sydnnon (35)

1.1 g (5.4 mmol) des *N*-(4'-Isopropylphenyl)sydnons wurden nach **Protokoll 3.2** mit 1.8 g (22.0 mmol) NaOAc, 0.87 g (5.4 mmol) Jodchlorid und 12 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Es resultierten 1.00 g (56%) des 4-Jod-*N*-(4'-isopropylphenyl)sydnons.

Smp.: 132 °C.

^{xcvi} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[294].

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 1.25$ (d, 6 H, $J = 6.9$ Hz, $2''\text{-H}_3\text{C}+3''\text{-H}_3\text{C}$), 3.03 (sept, 1 H, $J = 6.9$ Hz, $1''\text{-HC}$), 7.56–7.58 (m, 2 H, $3'\text{-HC}+5'\text{-HC}$), 7.68–7.69 (m, 2 H, $2'\text{-HC}+6'\text{-HC}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 23.5$ ($\text{H}_3\text{C-2}''+\text{H}_3\text{C-3}''$), 33.3 ($\text{HC-1}''$), 57.2 (C-4 , $^1J_{\text{CC}} = 87.5$ Hz), 125.4 ($\text{HC-2}'+\text{HC-6}'$), 127.7 ($\text{HC-3}'+\text{HC-5}'$), 133.0 ($\text{C-1}'$), 153.0 ($\text{C-4}'$), 168.9 (C-5 , $^1J_{\text{CC}} = 87.5$ Hz) ppm.

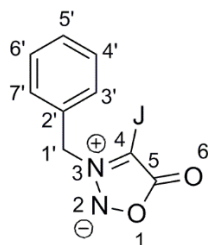
$^{15}\text{N-NMR}$ (61 MHz, DMSO-d_6): $\delta = -26.8$ (N-2), -97.5 (N-3) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 330.9 (38) $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$, 353.0 $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$, 682.9 $[2\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2962, 2929, 2892, 2868, 1742, 1712, 1603, 1591, 1508, 1458, 1435, 1410, 1384, 1363, 1345, 1328, 1304, 1283, 1194, 1159, 1113, 1102, 1053, 1024, 1011, 969, 950, 925, 872, 839, 827, 763, 730, 717, 661, 598, 538, 490, 451, 433, 425$ cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber.: 330.9944 Da $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$, gef.: 330.9942 Da $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$.

4-Jod-*N*-benzylsydnon (31)



0.5 g (2.8 mmol) des *N*-Benzylsydnons wurden nach **Protokoll 3.2** mit 0.9 g (11.0 mmol) NaOAc, 0.46 g (2.8 mmol) Jodchlorid und 6 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Es resultierten 0.75 g (87%) des 4-Jod-*N*-benzylsydnons.^{xcvii}

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.46$ (s, 2 H, $1'\text{-H}_2\text{C}$), 7.39–7.45 (m, 5 H, $3'\text{-HC}+4'\text{-HC}+5'\text{-HC}+6'\text{-HC}+7'\text{-HC}$) ppm.

^{xcvii} Obwohl das Sydnon bereits durch DELAUNAY *et al.* 2011^[295] und FOSTER *et al.* 2013^[296] dargestellt worden sein muss, ist kein Spektrum (NMR, IR, MS) publiziert.

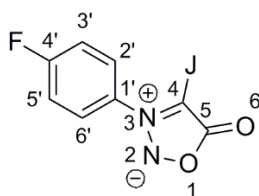
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 48.7$ (C-4, [$^1J_{\text{CC}}$ (DMSO, d_6) = 88.4 Hz]), 58.4 ($\text{H}_2\text{C}-1'$), 128.7 ($\text{HC}-2'+\text{HC}-6'$ oder $\text{HC}-3'+\text{HC}-5'$), 129.5 ($\text{HC}-3'+\text{HC}-5'$ oder $\text{HC}-2'+\text{HC}-6'$), 130.0 ($\text{HC}-5'$), 130.1 (C-2'), 168.9 (C-5, [$^1J_{\text{CC}}$ (DMSO, d_6) = 88.4 Hz]) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 324.9 (70) $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$, 626.8 (100) $[2\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3003, 2959, 1699, 1691, 1683, 1672, 1634, 1602, 1586, 1495, 1458, 1448, 1431, 1365, 1321, 1291, 1230, 1202, 1166, 1159, 1086, 1074, 1029, 996, 967, 944, 923, 901, 846, 839, 824, 774, 740, 717, 694, 682, 671, 617, 562, 553, 482, 469, 442, 433 \text{ cm}^{-1}$.

HRESI-MS: Ber.: 302.9631 Da $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$, gef.: 302.9625 Da $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$.

4-Jod-*N*-(4'-fluorphenyl)sydnnon (32)



0.3 g (1.7 mmol) des *N*-(4'-Fluorphenyl)sydnnon wurden nach **Protokoll 3.2** mit 0.9 g (11.0 mmol) NaOAc, 0.27 g (1.7 mmol) Jodchlorid und 6 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Es resultierten 0.51 g (> 99%) des 4-Jod-*N*-(4'-fluorphenyl)sydnnon.^{xcviii}

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.33\text{--}7.39$ (m, 2 H, $2'-\text{HC}+6'-\text{HC}$ oder $3'-\text{HC}+5'-\text{HC}$), 7.61–7.66 (m, 2 H, $3'-\text{HC}+5'-\text{HC}$ oder $2'-\text{HC}+6'-\text{HC}$) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 50.9$ (C-4), 117.4 (d, $J = 23.8 \text{ Hz}$, $\text{HC}-2'+\text{HC}-6'$), 127.5 (d, $J = 9.4 \text{ Hz}$, $\text{HC}-3'+\text{HC}-5'$), 131.1 (C-1'), 164.6 (d, $J = 255.5 \text{ Hz}$, C-4'), 168.6 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 328.9 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$, 634.9 (18) $[2\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$.

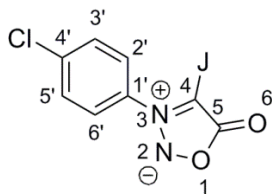
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3079, 3056, 3018, 2968, 2941, 2886, 2836, 1748, 1704, 1695, 1604, 1520, 1500, 1467, 1435, 1412, 1333, 1305, 1283, 1267, 1258, 1203, 1181, 1159, 1114, 1051, 1044,$

^{xcviii} Obwohl das Sydnnon bereits durch DELAUNAY *et al.* 2011^[295] dargestellt worden sein muss, ist kein Spektrum (NMR, IR, MS) publiziert.

1017, 974, 954, 944, 875, 851, 792, 759, 740, 727, 716, 658, 592, 572, 535, 510, 481, 457, 450, 442, 428, 417 cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber.: 306.9380 Da $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$, gef.: 306.9375 Da $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$.

4-Jod-*N*-(4'-chlorphenyl)sydnon (33)



0.53 g (2.7 mmol) des *N*-(4'-Chlorphenyl)sydnons wurden nach **Protokoll 3.2** mit 0.9 g (11.0 mmol) NaOAc, 0.41 g (2.7 mmol) Jodchlorid und 6 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Es resultierten 0.62 g (71%) des 4-Jod-*N*-(4'-chlorphenyl)sydnons.^{xcix}

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.56–7.59 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC oder 3'-HC+5'-HC), 7.63–7.67 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC oder 2'-HC+6'-HC) ppm.

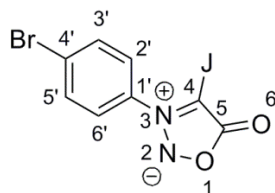
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 50.8 (C-4 [$^1J_{\text{CC}}$ (DMSO, d_6) = 88.3 Hz]), 126.5 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 130.5 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 133.6 (C-1'), 139.2 (C-4'), 168.7 (C-5 [$^1J_{\text{CC}}$ (DMSO, d_6) = 88.3 Hz]) ppm.

¹⁵N-NMR (61 MHz, DMSO, d_6): δ = -27.0 (*N*-2), -99.7 (*N*-3) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 344.8 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$, 666.7 (50) $[2\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$.

HRESI-MS: Ber.: 322.9084 Da $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$, gef.: 322.9087 Da $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$.

^{xcix} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[294].

4-Jod-*N*-(4'-bromphenyl)sydnnon (37)

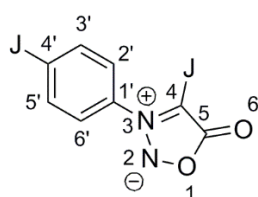
0.61 g (2.5 mmol) des *N*-(4'-Bromphenyl)sydnons wurden nach **Protokoll 3.2** mit 0.9 g (11.0 mmol) NaOAc, 0.41 g (2.5 mmol) Jodchlorid und 6 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Es resultierten 0.65 g (70%) des 4-Jod-*N*-(4'-bromphenyl)sydnons.^c

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.48–7.52 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC oder 3'-HC+5'-HC), 7.79–7.83 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC oder 2'-HC+6'-HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 50.7 (C-4), 126.7 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 127.4 (C-4'), 133.5 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 134.1 (C-1'), 168.7 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 388.9 (14) [M+Na]⁺.

HRESI-MS: Ber.: 388.8399 Da [M+ Na]⁺, gef.: 388.8399 Da [M+ Na]⁺.

4-Jod-*N*-(4'-jodphenyl)sydnnon (41)

0.21 g (0.7 mmol) des *N*-(4'-Jodphenyl)sydnons wurden nach **Protokoll 3.2** mit 0.9 g (11.0 mmol) NaOAc, 0.12 g (0.7 mmol) Jodchlorid und 6 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Es resultierten 0.29 g (95%) des 4-Jod-*N*-(4'-jodphenyl)sydnons.^{ci}

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.56–7.58 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC), 8.08–8.10 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC) ppm.

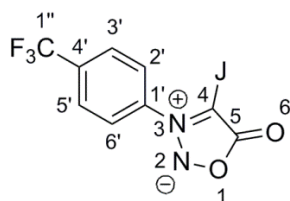
^c Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[12].

^{ci} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[294], jedoch erfolgte dort keine Signalzuordnung.

^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 57.9$ (C-4 , $^1J_{\text{CC}} = 88.3$ Hz), 100.0 (C-4'), 127.5 (HC-2' + HC-6'), 134.8 (C-1'), 138.9 (HC-3' + HC-5'), 168.9 (C-5 , $^1J_{\text{CC}} = 88.3$ Hz) ppm.^{cii}

^{15}N -NMR (61 MHz, DMSO-d_6): $\delta = -27.5$ (N-2), -99.3 (N-3) ppm.

4-Jod-*N*-(4'-trifluormethylphenyl)sydnnon (40)



0.38 g (1.7 mmol) des *N*-(4'-Trifluormethylphenyl)sydnons wurden nach **Protokoll 3.2** mit 0.9 g (11.0 mmol) NaOAc, 0.27 g (1.7 mmol) Jodchlorid und 6 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Es resultierten 0.24 g (40%) des 4-Jod-*N*-(4'-trifluormethylphenyl)sydnons.

Smp.: 144 °C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.79\text{--}7.81$ (m, 2 H, $2'\text{-HC} + 6'\text{-HC}$ oder $3'\text{-HC} + 5'\text{-HC}$), $7.95\text{--}7.97$ (m, 2 H, $3'\text{-HC} + 5'\text{-HC}$ oder $2'\text{-HC} + 6'\text{-HC}$) ppm.

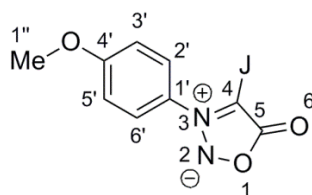
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 50.6$ (C-4), 123.0 (q, $J = 273.1$ Hz, C-1''), 126.0 (HC-2' + HC-6'), 127.4 (q, $J = 3.5$ Hz, HC-3' + HC-5'), 134.8 (q, $J = 33.8$ Hz, C-4'), 137.7 (C-1'), 168.5 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 356.9 (10) $[\text{M} + \text{H}]^{\oplus}$, 378.9 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^{\oplus}$, 737.7 $[2\text{M} + \text{Na}]^{\oplus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3090, 1747, 1730, 1695, 1674, 1653, 1613, 1599, 1514, 1432, 1410, 1330, 1314, 1234, 1195, 1188, 1177, 1159, 1131, 1109, 1059, 1030, 1014, 973, 954, 877, 843, 829, 776, 733, 717, 686, 659, 607, 573, 511, 458, 438, 427, 415$ cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber.: 378.9167 Da $[\text{M} + \text{Na}]^{\oplus}$, gef.: 378.9167 Da $[\text{M} + \text{Na}]^{\oplus}$.

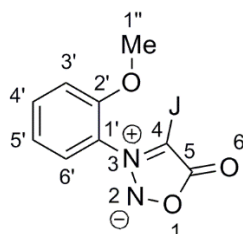
^{cii} Das Kohlenstoffatom C-4 erfährt eine wesentlich größere Hochfeldverschiebung, als das ebenfalls jodsubstituierte Kohlenstoffatom C-4'.

4-Jod-*N*-(4'-anisyl)sydnnon (36)

1.10 g (5.7 mmol) des *N*-(4'-Anisyl)sydnons wurden nach **Protokoll 3.2** mit 1.8 g (22.0 mmol) NaOAc, 0.92 g (5.7 mmol) Jodchlorid und 12 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Es resultierten 1.31 g (72%) des 4-Jod-*N*-(4'-anisyl)sydnons.^{ciii}

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.93 (s, 3 H, 1''-H₃C), 7.09–7.13 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC oder 3'-HC+5'-HC), 7.50–7.54 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC oder 2'-HC+6'-HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 50.8 (C-4), 56.0 (H₃C-1''), 115.2 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 126.6 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 127.9 (C-1'), 162.6 (C-4'), 168.9 (C-5) ppm.

4-Jod-*N*-(2'-anisyl)sydnnon (34)

0.30 g (1.6 mmol) des *N*-(2'-Anisyl)sydnons wurden nach **Protokoll 3.2** mit 0.9 g (11.0 mmol) NaOAc, 0.28 g (1.6 mmol) Jodchlorid und 6 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Es resultierten 0.40 g (80%) des 4-Jod-*N*-(2'-anisyl)sydnons.^{civ}

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.91 (s, 3 H, 1''-H₃C), 7.16–7.20 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC), 7.36–7.38 (m, 1 H, 6'-HC), 7.64–7.69 (m, 1 H, 4'-HC) ppm.

^{ciii} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[114].

^{civ} Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur^[114].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 53.6 (C-4), 56.2 (H_3C -1''), 112.9 (HC-3'), 121.2 (HC-5'), 123.9 (C-1'), 127.3 (HC-6'), 134.3 (HC-4'), 153.3 (C-2'), 169.0 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 319.0 (30) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 340.9 (40) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 659.0 (17.5) $[2\text{M}+\text{Na}]^+$.

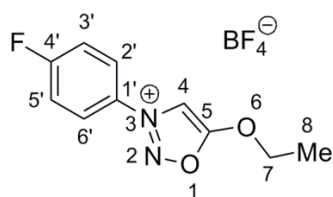
HRESI-MS: Ber.: 340.9399 Da $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef.: 340.9400 Da $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

16.4 Versuche zu Kapitel 4 – O-Ethylierungen

Allgemeines Vorgehen zur Synthese der O-Ethylsydnone (**Protokoll 4.1**)

Das Sydnon wurde in $n \cdot 10$ mL Dichlormethan (abs.) in einem, zuvor silylierten, Stickstoffkolben gelöst und mit 1.5 Äquivalenten Triethyloxonium-tetrafluorborat (Meerweins Salz, 1 M in DCM) versetzt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Produkt mit Diethylether (abs.) ausgefällt, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Die Produkte wurden in der Handschuhbox aufbewahrt.

N-(4'-Fluorphenyl)-O-ethylsydnon-Tetrafluorborat (**42**)



Entsprechend **Protokoll 4.1** wurden 0.31 g (1.1 mmol) *N*-(4'-Fluorphenyl)sydnon in 20 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 1.7 mL (1.7 mmol) Meerweins Reagenz versetzt. Das Produkt wurde nach 12-stündiger Reaktionszeit mit 0.33 g (65%) erhalten.^{cv}

Smp.: 99 °C.

^{cv} Die Spektren entsprechen der Literatur^[297].

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.37 (t, J = 7.0 Hz, 3 H, 8- H_3C), 4.32 (q, J = 7.0 Hz, 2 H, 7- H_2C), 7.55–7.59 (m, 2 H, 3'- $\text{HC}+5'$ - HC oder 2'- $\text{HC}+6'$ - HC), 7.76 (s, 1 H, 4- HC), 8.00–8.03 (m, 2 H, 2'- $\text{HC}+6'$ - HC oder 3'- $\text{HC}+5'$ - HC) ppm.

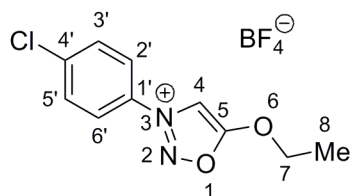
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO-d_6): δ = 15.7 (HC-8), 73.2 (HC-7), 95.7 (HC-4), 117.7 (d, J = 23.4 Hz, HC-3'+HC-5'), 124.8 (d, J = 9.7 Hz, HC-2'+HC-6'), 131.5 (C-1'), 164.3 (d, J = 248.6 Hz, C-4'), 168.9 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 209.0 $[\text{M-BF}_4^\ominus]^\oplus$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3141, 3098, 2993, 1719, 1638, 1611, 1596, 1506, 1473, 1446, 1425, 1386, 1348, 1300, 1261, 1243, 1164, 1054, 1030, 1013, 1003, 962, 881, 840, 817, 781, 767, 710, 669, 597, 541, 521, 497 cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber.: 209.0726 Da $[\text{M-BF}_4^\ominus]^\oplus$, gef.: 209.0723 Da $[\text{M-BF}_4^\ominus]^\oplus$.

***N*-(4'-Chlorphenyl)-*O*-ethylsydnon-Tetrafluorborat**



Entsprechend **Protokoll 4.1** wurden 2.79 g (14.2 mmol) *N*-(4'-Chlorphenyl)sydnon in 20 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 17 mL (17.0 mmol) Meerweins Reagenz versetzt. Das Produkt wurde nach 96-stündiger Reaktionszeit mit 2.42 g (55%) erhalten.^{cvi}

Smp.: 117°C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeCN-d_3): δ = 1.60 (t, 3 H, J = 7.1 Hz, 8- H_3C), 4.87 (q, 2 H, J = 7.1 Hz, 7- H_2C), 7.79–7.83 (m, 2 H, 3'- $\text{HC}+5'$ - HC oder 2'- $\text{HC}+6'$ - HC), 7.94–7.98 (m, 2 H, 2'- $\text{HC}+6'$ - HC oder 3'- $\text{HC}+5'$ - HC), 8.52 (s, 1 H, 4- HC) ppm.

^{cvi} Das *N*-(4'-Chlorphenyl)-*O*-ethylsydnon-Tetrafluorborat wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit dargestellt^[129].

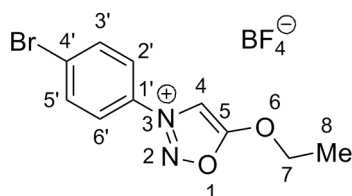
^{13}C -NMR (100 MHz, MeCN, d_3): $\delta = 14.5$ (H_3C -8), 77.3 (H_2C -7), 105.0 (HC -4), 125.2 (HC -2'+ HC -6' oder HC -3'+ HC -5'), 132.1 (HC -3'+ HC -5' oder HC -2'+ HC -6'), 132.6 (C -1'), 141.6 (C -4'), 174.4 (C -5) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 225.0 (100) $[\text{M}-\text{BF}_4^\ominus]^\oplus$, 537 (13) $[2\text{M}-\text{BF}_4^\ominus]^\oplus$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3148, 3105, 2994, 1639, 1596, 1585, 1485, 1438, 1411, 1394, 1382, 1347, 1306, 1286, 1264, 1219, 1186, 1098, 1060, 1024, 992, 962, 883, 839, 761, 750, 705, 696, 662, 544, 519, 514, 500, 453, 423 \text{ cm}^{-1}$.

HRESI-MS: Ber.: 225.0431 Da $[\text{M}-\text{BF}_4^\ominus]^\oplus$, gef.: 225.0432 Da $[\text{M}-\text{BF}_4^\ominus]^\oplus$.

***N*-(4'-Bromphenyl)-*O*-ethylsydnon-Tetrafluorborat**



Entsprechend **Protokoll 4.1** wurden 0.19 g (0.76 mmol) *N*-(4'-Bromphenyl)sydnon in 10 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 1.2 mL (1.2 mmol) Meerweins Reagenz versetzt. Das Produkt wurde nach 72-stündiger Reaktionszeit mit 0.17 g (58%) erhalten.^{cvii}

Smp.: 102 °C.

^1H -NMR (400 MHz, MeCN, d_3): $\delta = 1.60$ (t, 3 H, $J = 7.1$ Hz, 8- H_3C), 4.87 (q, 2 H, $J = 7.1$ Hz, 7- H_2C), 7.86–7.90 (m, 2 H, 2'- HC +6'- HC oder 3'- HC +5'- HC), 7.95–7.99 (m, 2 H, 3'- HC +5'- HC oder 2'- HC +6'- HC), 8.54 (s, 1 H, 4- HC) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, MeCN, d_3): $\delta = 14.5$ (H_3C -8), 77.3 (H_2C -7), 104.9 (HC -4), 125.2 (HC -2'+ HC -6' oder HC -3'+ HC -5'), 130.0 (C -4'), 133.1 (C -1'), 135.1 (HC -3'+ HC -5' oder HC -2'+ HC -6'), 174.4 (C -5) ppm.

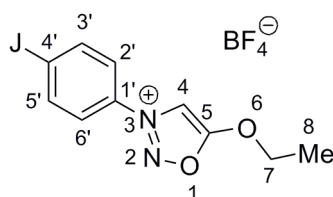
MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 271.0 $[\text{M}-\text{BF}_4^\ominus]^\oplus$, 627 (10) $[2\text{M}-\text{BF}_4^\ominus]^\oplus$.

^{cvii} Das *N*-(4'-Bromphenyl)-*O*-ethylsydnon-Tetrafluorborat wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit dargestellt^[129].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3146, 3103, 2994, 1638, 1592, 1580, 1484, 1449, 1435, 1395, 1380, 1345, 1305, 1284, 1262, 1187, 1124, 1099, 1057, 1025, 991, 961, 882, 834, 760, 736, 701, 687, 661, 623, 538, 520, 509, 442, 417, 407 cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber.: 268.9926 Da $[\text{M-BF}_4^\ominus]^\oplus$, gef.: 268.9925 Da $[\text{M-BF}_4^\ominus]^\oplus$.

N-(4'-Jodphenyl)-*O*-ethylsydnon-Tetrafluorborat



Entsprechend **Protokoll 4.1** wurden 0.80 g (2.77 mmol) *N*-(4'-Jodphenyl)sydnon in 10 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 4.2 mL (4.2 mmol) Meerweins Reagenz versetzt. Das Produkt wurde nach 72-stündiger Reaktionszeit mit 0.75 g (67%) erhalten.^{cvi}

Smp.: 111 °C.

¹H-NMR (400 MHz, MeCN, d₃): δ = 1.59 (t, 3 H, J = 7.1 Hz, 8- H_3 C), 4.86 (q, 2 H, J = 7.1 Hz, 7- H_2 C), 7.70–7.73 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC oder 3'-HC+5'-HC), 8.15–8.18 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC oder 2'-HC+6'-HC), 8.54 (s, 1 H, 4-HC) ppm.

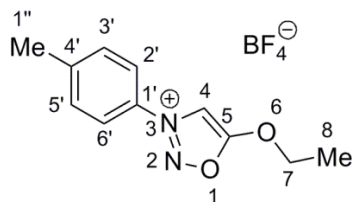
¹³C-NMR (100 MHz, MeCN, d₃): δ = 14.5 (H_3 C-8), 77.3 (H_2 C-7), 102.5 (C-4'), 104.8 (HC-4), 124.8 (HC-2'+HC-6'), 133.7 (C-1'), 141.2 (HC-3'+HC-5'), 174.4 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 317.0 $[\text{M-BF}_4^\ominus]^\oplus$, 721.0 (10) $[2\text{M-BF}_4^\ominus]^\oplus$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3145, 3104, 2984, 2938, 1627, 1587, 1489, 1469, 1435, 1420, 1402, 1375, 1361, 1310, 1290, 1279, 1261, 1191, 1101, 1033, 1001, 958, 884, 833, 817, 771, 748, 698, 664, 622, 577, 534, 519, 490, 440, 427 cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber.: 316.9787 Da $[\text{M-BF}_4^\ominus]^\oplus$, gef.: 316.9794 Da $[\text{M-BF}_4^\ominus]^\oplus$.

^{cvi} Das *N*-(4'-Jodphenyl)-*O*-ethylsydnon-Tetrafluorborat wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit dargestellt^[129].

***N*-(4'-Tolyl)-*O*-ethylsydnon-Tetrafluorborat (54)**

Entsprechend **Protokoll 4.1** wurden 0.17 g (1.0 mmol) *N*-(4'-Tolyl)sydnon in 8 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 1.5 mL (1.5 mmol) Meerweins Reagenz versetzt. Das Produkt (0.22 g, 79%) wurde nach achttägiger Reaktionszeit erhalten.^{cix}

Smp.: 118 °C.

¹H-NMR (600 MHz, MeCN,d₃): δ = 1.58 (t, 3 H, *J* = 7.1 Hz, 8-*H*₃C), 2.48 (s, 3 H, 1'-*H*₃C), 4.86 (q, 2 H, *J* = 7.1 Hz, 7-*H*₂C), 7.54–7.55 (m, 2 H, 3'-*HC*+5'-*HC* oder 2'-*HC*+6'-*HC*), 7.85–7.86 (m, 2 H, 2'-*HC*+6'-*HC* oder 3'-*HC*+5'-*HC*), 8.52 (s, 1 H, 4-*HC*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, MeCN,d₃): δ = 14.6 (*H*₃C-8), 21.7 (*H*₃C-1'), 77.0 (*H*₂C-7), 104.4 (*C*-4), 123.3 (*HC*-2'+*HC*-6'), 131.8 (*C*-1'), 132.3 (*HC*-3'+*HC*-5'), 147.3 (*C*-4'), 174.4 (*C*-5) ppm.

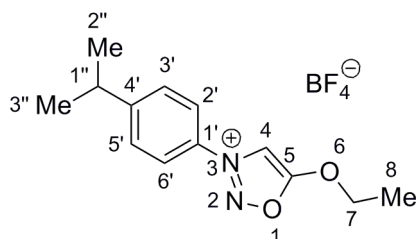
¹⁵N-NMR (61 MHz, MeCN,d₃): δ = -11.6 (*N*-2), -88.6 (*N*-3) ppm.

MS (ESI, 30 V): *m/z* (%) = 205.1 (100) [*M*-BF₄[⊖]][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3134, 2994, 2943, 2874, 1635, 1599, 1510, 1462, 1441, 1421, 1385, 1351, 1319, 1298, 1264, 1216, 1190, 1103, 1059, 1031, 1005, 959, 882, 825, 797, 774, 765, 704, 667, 631, 601, 535, 521, 495, 436, 419, 403 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 205.0977 Da [*M*-BF₄[⊖]][⊕], gef.: 205.0975 Da [*M*-BF₄[⊖]][⊕].

^{cix} Die Spektren entsprechen der Literatur^[129].

***N*-(4'-Isopropylphenyl)-*O*-ethylsydnon-Tetrafluorborat**

Entsprechend **Protokoll 4.1** wurden 0.42 g (2.1 mmol) *N*-(4'-Isopropylphenyl)sydnon in 8 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 3.1 mL (3.1 mmol) Meerweins Reagenz versetzt. Das Produkt wurde nach achttägiger Reaktionszeit mit 0.44 g (67%) erhalten.^{cx}

Smp.: 112 °C.

¹H-NMR (400 MHz, MeCN, d₃): δ = 1.31 (t, 3 H, *J* = 7.0 Hz, 2''-H₃C+3''-H₃C), 1.60 (t, 3 H, *J* = 7.0 Hz, 8-H₃C), 3.11 (sept, 1 H, *J* = 7.0 Hz, 1''-HC), 4.86 (q, 2 H, *J* = 7.0 Hz, 7-H₂C), 7.65–7.68 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC), 7.88–7.92 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC), 8.50 (s, 1 H, 4-HC) ppm.

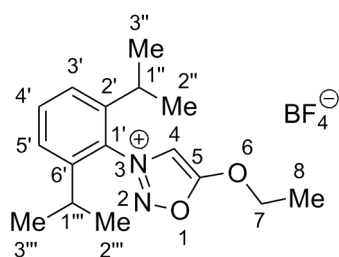
¹³C-NMR (100 MHz, MeCN, d₃): δ = 14.6 (H₃C-8), 23.8 (H₃C-2''+H₃C-3''), 35.0 (HC-1''), 77.1 (H₂C-7), 104.4 (C-4), 123.3 (HC-2'+HC-6'), 130.0 (HC-3'+HC-5'), 131.8 (C-1'), 157.9 (C-4'), 174.3 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): *m/z* (%) = 233.1 (100) [M-BF₄[⊖]][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3151, 3132, 2962, 2874, 1636, 1597, 1504, 1468, 1446, 1418, 1382, 1361, 1341, 1310, 1287, 1264, 1193, 1034, 997, 962, 889, 846, 828, 767, 731, 704, 672, 631, 603, 563, 554, 522, 492, 475, 428, 410, 404 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 233.1290 Da [M-BF₄[⊖]][⊕], gef.: 233.1291 Da [M-BF₄[⊖]][⊕].

^{cx} Die Spektren entsprechen der Literatur^[129].

***N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)-*O*-ethylsydnon-Tetrafluorborat (114)**

Entsprechend **Protokoll 4.1** wurden 0.53 g (2.2 mmol) *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon in 8 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 3.2 mL (3.2 mmol) Meerweins Reagenz versetzt. Das Produkt wurde nach dreiwöchiger Reaktionszeit als braunes, hochviskoses Öl erhalten und konnte wegen seiner Feuchtigkeitsempfindlichkeit und sehr guten Löslichkeit nicht weiter aufgereinigt werden.

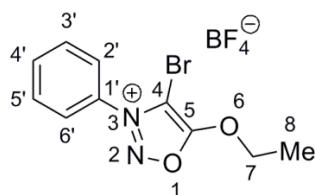
¹H-NMR (400 MHz, MeCN,d₃): δ = 1.18 (d, 6 H, *J* = 6.8 Hz, 2''-H₃C+2'''-H₃C oder 3''-H₃C+3'''-H₃C), 1.24 (d, 6 H, *J* = 6.8 Hz, 3''-H₃C+3'''-H₃C oder 2''-H₃C+2'''-H₃C), 1.62 (t, 3 H, *J* = 7.1 Hz, 8-H₃C), 2.49 (sept, 2 H, *J* = 6.8 Hz, 1''-HC+1'''-HC), 4.90 (q, 2 H, *J* = 7.1 Hz, 7-H₂C), 7.55–7.57 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC), 7.76–7.80 (m, 1 H, 4'-HC), 8.27 (s, 1 H, 4-HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeCN,d₃): δ = 14.6 (H₃C-8), 23.7 (H₃C-2''+H₃C-2''' oder H₃C-3''+H₃C-3'''), 24.8 (H₃C-3''+H₃C-3''' oder H₃C-2''+H₃C-2'''), 29.4 (HC-1''+HC-1'''), 77.3 (H₂C-7), 109.0 (HC-4), 126.4 (HC-3'+HC-5'), 129.7 (C-1'), 134.3 (HC-4'), 145.9 (C-2'+C-6'), 174.9 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): *m/z* (%) = 275.1 (100) [M-BF₄][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3134, 2972, 2934, 2877, 1741, 1735, 1701, 1697, 1685, 1676, 1633, 1571, 1560, 1467, 1385, 1358, 1283, 1257, 1059, 994, 938, 881, 805, 756, 714, 682, 614, 578, 558, 520, 482 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 275.1760 Da [M-BF₄][⊕], gef.: 275.1760 Da [M-BF₄][⊕].

4-Brom-*N*-phenyl-*O*-ethylsydnnon-Tetrafluorborat (45)

Entsprechend **Protokoll 4.1** wurden 1.50 g (6.2 mmol) 4-Brom-*N*-phenylsydnnon in 30 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 9.3 mL (9.3 mmol) Meerweins Reagenz versetzt. Das Produkt wurde nach siebentägiger Reaktionszeit mit 1.67 g (75%) erhalten.^{cxi}

Smp.: 156 °C.

¹H-NMR (600 MHz, MeCN, d₃): δ = 1.64 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, 8- H_3 C), 5.07 (q, J = 7.1 Hz, 2 H, 7- H_2 C), 7.78–7.85 (m, 4 H, 2'-HC+3'-HC+5'-HC+6'-HC), 7.91–7.95 (m, 1 H, 4'-HC) ppm.

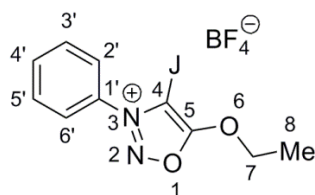
¹³C-NMR (150 MHz, MeCN, d₃): δ = 14.8 (HC-8), 77.6 (HC-7), 96.3 (HC-4), 126.2 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 131.9 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 131.5 (C-1'), 135.8 (C-4'), 171.4 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 269.0 (100) [M-BF₄[⊖]][⊕], 627.0 (7) [2M-BF₄[⊖]][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2995, 1641, 1596, 1491, 1467, 1441, 1419, 1389, 1355, 1301, 1291, 1249, 1166, 1119, 1060, 1042, 1019, 987, 939, 924, 859, 811, 759, 742, 703, 686, 660, 609, 594, 522, 509, 489, 452, 405 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 268.9920 Da [M-BF₄[⊖]][⊕], gef.: 268.9925 Da [M-BF₄[⊖]][⊕].

^{cxi} Das ¹H- und das ¹³C-NMR-Spektrum entsprechen dem der Literatur^[129,204].

4-Jod-*N*-phenyl-*O*-ethylsydnon-Tetrafluorborat (46)

Entsprechend **Protokoll 4.1** wurden 0.37 g (1.27 mmol) 4-Jod-*N*-phenylsydnon in 8 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 1.90 mL (1.90 mmol) Meerweins Reagenz versetzt. Das Produkt (0.50 g, 71%) wurde nach zweiwöchiger Reaktionszeit erhalten.

Smp.: 153 °C (Zers.).

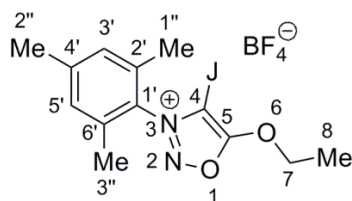
¹H-NMR (400 MHz, MeCN, d₃): δ = 1.62 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H, 8-*H*₃C), 5.03 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H, 7-*H*₂C), 7.75–7.78 (m, 2 H, 2'-*HC*+6'-*HC*), 7.79–7.83 (m, 1 H, 3'-*HC*+5'-*HC*), 7.88–7.98 (m, 1 H, 4'-*HC*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeCN, d₃): δ = 14.8 (HC-8), 65.7 (HC-4), 76.8 (HC-7), 126.4 (HC-2'+HC-6'), 131.8 (HC-3'+HC-5'), 133.8 (C-1'), 135.5 (HC-4'), 175.1 (C-5) ppm.

MS (ESI, 10 V): *m/z* (%) = 317.0 (100) [M-BF₄[⊖]][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3132, 2991, 1626, 1490, 1467, 1441, 1407, 1388, 1354, 1299, 1289, 1243, 1093, 1060, 1039, 1017, 987, 938, 923, 888, 863, 811, 760, 738, 707, 687, 662, 610, 587, 521, 501, 449, 434, 406 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 316.9787 Da [M-BF₄[⊖]][⊕], gef.: 316.9790 Da [M-BF₄[⊖]][⊕].

4-Jod-*N*-mesityl-*O*-ethylsydnon-Tetrafluorborat (47)

Entsprechend **Protokoll 4.1** wurden 0.06 g (0.18 mmol) 4-Jod-*N*-mesitylsydnon in 8 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 0.27 mL (0.27 mmol) Meerweins Reagenz versetzt. Das Produkt (43 mg, 53%) wurde nach einwöchiger Reaktionszeit erhalten.

Smp.: 154 °C (Zers.).

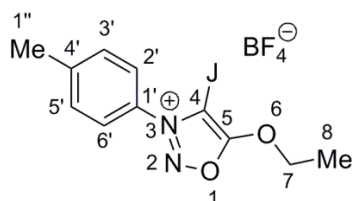
¹H-NMR (600 MHz, MeCN, d₃): δ = 1.65 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, 8-*H*₃C), 2.08 (s, 6 H, 1'-*H*₃C+3'-*H*₃C), 2.43 (s, 3 H, 2'-*H*₃C), 5.04 (q, *J* = 7.0 Hz, 2 H, 7-*H*₂C), 7.27 (s, 2 H, 3'-*HC*+5'-*HC*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, MeCN, d₃): δ = 14.7 (*H*₃C-8), 17.3 (*H*₃C-1'+*H*₃C-3'), 21.4 (*H*₃C-2'), 66.5 (*C*-4), 76.9 (*H*₂C-7), 130.0 (*C*-1'), 131.3 (*HC*-3'+*HC*-5'), 135.6 (*HC*-2'+*HC*-6'), 146.0 (*C*-4'), 176.0 (*C*-5) ppm.

MS (ESI, 10 V): *m/z* (%) = 359.0 (100) [*M*-BF₄[⊖]][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2979, 1627, 1606, 1469, 1447, 1424, 1407, 1382, 1352, 1308, 1287, 1240, 1131, 1110, 1069, 1030, 991, 915, 861, 822, 764, 738, 722, 716, 670, 620, 591, 576, 523, 510, 433 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 359.0257 Da [*M*-BF₄[⊖]][⊕], gef.: 359.0256 Da [*M*-BF₄[⊖]][⊕].

4-Jod-*N*-(4'-tolyl)-*O*-ethylsydnnon-Tetrafluorborat (51)

Entsprechend **Protokoll 4.1** wurden 0.25 g (0.8 mmol) 4-Jod-*N*-(4'-tolyl)sydnnon in 8 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 1.24 mL (1.24 mmol) Meerweins Reagenz versetzt. Das Produkt (0.26 g, 75%) wurde nach zweiwöchiger Reaktionszeit erhalten.

Smp.: 137 °C (Zers.).

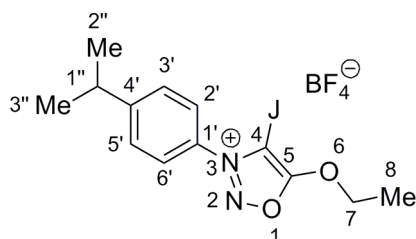
¹H-NMR (600 MHz, MeCN, d₃): δ = 1.62 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, 8-*H*₃C), 2.53 (s, 3 H, 1'-*H*₃C), 5.01 (q, *J* = 7.0 Hz, 2 H, 7-*H*₂C), 7.59–7.65 (s, 4 H, 2'-*HC*+3'-*HC*+5'-*HC*+6'-*HC*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, MeCN, d₃): δ = 14.8 (H₃C-8), 21.6 (H₃C-1'), 65.5 (C-4), 76.7 (H₂C-7), 126.1 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 131.3 (C-1'), 132.2 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 146.9 (C-4'), 175.0 (C-5) ppm.

MS (ESI, 5 V): *m/z* (%) = 331.0 (100) [M-BF₄[⊖]][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2992, 1980, 1626, 1593, 1506, 1469, 1440, 1426, 137, 1352, 1299, 1285, 1243, 1213, 1186, 1124, 1092, 1068, 1035, 1015, 988, 936, 861, 834, 819, 798, 764, 734, 710, 666, 620, 579, 555, 520, 500, 451, 410 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 330.9944 Da [M-BF₄[⊖]][⊕], gef.: 330.9943 Da [M-BF₄[⊖]][⊕].

4-Jod-*N*-(4'-isopropylphenyl)-*O*-ethylsydnnon-Tetrafluorborat (52)

Entsprechend **Protokoll 4.1** wurden 0.40 g (1.21 mmol) 4-Jod-*N*-(4'-isopropylphenyl)sydnnon in 8 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 1.82 mL (1.82 mmol) Meerweins Reagenz versetzt. Das Produkt (0.26 g, 75%) wurde nach zweiwöchiger Reaktionszeit erhalten.

Smp.: 153 °C (Zers.).

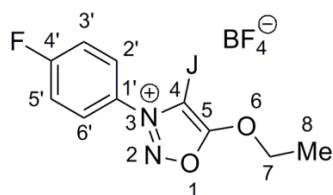
¹H-NMR (400 MHz, MeCN, d₃): δ = 1.32 (d, 6 H, *J* = 6.9 Hz, 2'-*H*₃C+3'-*H*₃C), 1.62 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, 8-*H*₃C), 3.13 (sept, 1 H, *J* = 6.9 Hz, 1'-*H*C), 5.02 (q, *J* = 7.0 Hz, 2 H, 7-*H*₂C), 7.65–7.70 (m, 4 H, 2'-*H*C+3'-*H*C+5'-*H*C+6'-*H*C) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeCN, d₃): δ = 14.8 (*H*₃C-8), 23.8 (*H*₃C-2'+*H*₃C-3'), 35.0 (*HC*-1'), 65.3 (*C*-4), 76.7 (*H*₂*C*-7), 126.4 (*HC*-2'+*HC*-6' oder *HC*-3'+*HC*-5'), 129.8 (*HC*-3'+*HC*-5' oder *HC*-2'+*HC*-6'), 131.5 (*C*-1'), 157.2 (*C*-4'), 175.0 (*C*-5) ppm.

MS (ESI, 5 V): *m/z* (%) = 359.0 (100) [*M*-BF₄[⊖]][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2967, 2936, 2878, 1625, 1590, 1507, 1468, 1436, 1387, 1357, 1313, 1285, 1239, 1191, 1094, 1056, 1033, 1013, 994, 940, 866, 845, 815, 765, 736, 709, 667, 626, 617, 590, 541, 521, 497, 452, 440 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 359.0257 Da [*M*-BF₄[⊖]][⊕], gef.: 359.0256 Da [*M*-BF₄[⊖]][⊕].

4-Jod-N-(4'-fluorphenyl)-O-ethylsydnon-Tetrafluorborat (48)

Entsprechend **Protokoll 4.1** wurden 0.52 g (1.70 mmol) 4-Jod-N-(4'-fluorphenyl)sydnon in 10 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 2.55 mL (2.55 mmol) Meerweins Reagenz versetzt. Das Produkt (0.64 g, 90%) wurde nach dreiwöchiger Reaktionszeit erhalten.

Smp.: 155 °C (Zers.).

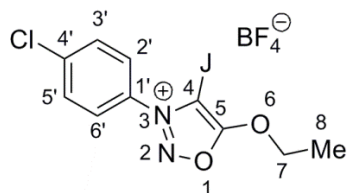
¹H-NMR (400 MHz, MeCN, d₃): δ = 1.62 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, 8-*H*₃C), 5.03 (q, *J* = 7.0 Hz, 2 H, 7-*H*₂C), 7.52–7.58 (m, 2 H, 2'-*HC*+6'-*HC* oder 3'-*HC*+5'-*HC*), 7.80–7.85 (m, 2 H, 3'-*HC*+5'-*HC* oder 2'-*HC*+6'-*HC*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeCN, d₃): δ = 14.7 (*H*₃C-8), 66.1 (*C*-4), 77.0 (*H*₂C-7), 119.1 (d, *J* = 24.4 Hz, *HC*-3'+*HC*-5'), 129.4 (d, *J* = 10.1 Hz, *HC*-2'+*HC*-6'), 129.8 (*C*-1'), 166.6 (d, *J* = 254.9 Hz, *C*-4'), 175.1 (*C*-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): *m/z* (%) = 335.0 (100) [*M*-BF₄[⊖]][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3123, 3088, 2991, 1630, 1597, 1507, 1470, 1435, 1387, 1353, 1302, 1287, 1237, 1164, 1104, 1090, 1063, 1037, 1016, 989, 937, 863, 844, 820, 766, 736, 713, 706, 667, 621, 577, 521, 510, 462, 433 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 334.9693 Da [*M*-BF₄[⊖]][⊕], gef.: 334.9693 Da [*M*-BF₄[⊖]][⊕].

4-Jod-*N*-(4'-chlorphenyl)-*O*-ethylsydnon-Tetrafluorborat (49)

Entsprechend **Protokoll 4.1** wurden 0.41 g (1.27 mmol) 4-Jod-*N*-(4'-chlorphenyl)sydnon in 7 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 1.91 mL (1.91 mmol) Meerweins Reagenz versetzt. Das Produkt (0.41 g, 76%) wurde nach dreiwöchiger Reaktionszeit erhalten.

Smp.: 147 °C (Zers.).

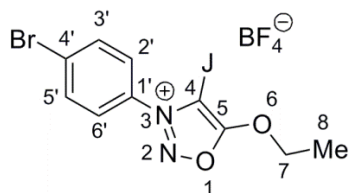
¹H-NMR (400 MHz, MeCN, d₃): δ = 1.62 (t, J = 7.0 Hz, 3 H, 8- H_3 C), 5.03 (q, J = 7.0 Hz, 2 H, 7- H_2 C), 7.75–7.82 (m, 4 H, HC-2'+HC-3'+HC-5'+HC-6') ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeCN, d₃): δ = 14.7 (H_3 C-8), 65.9 (C-4), 77.0 (H_2 C-7), 128.2 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 132.0 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 132.3 (C-1'), 141.3 (C-4'), 175.2 (C-5) ppm.

MS (ESI, 5 V): m/z (%) = 351.0 (100) [M-BF₄[⊖]][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3101, 2986, 1628, 1585, 1486, 1473, 1425, 1386, 1353, 1308, 1280, 1239, 1093, 1065, 1030, 1014, 990, 938, 866, 840, 813, 767, 711, 703, 662, 619, 593, 534, 522, 483, 448, 413 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 350.9397 Da [M-BF₄[⊖]][⊕], gef.: 350.9397 Da [M-BF₄[⊖]][⊕].

4-Jod-*N*-(4'-bromphenyl)-*O*-ethylsydnon-Tetrafluorborat (50)

Entsprechend **Protokoll 4.1** wurden 0.29 g (0.78 mmol) 4-Jod-*N*-(4'-bromphenyl)sydnon in 8 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 1.17 mL (1.17 mmol) Meerweins Reagenz versetzt. Das Produkt (0.31 g, 83%) wurde nach einwöchiger Reaktionszeit erhalten.

Smp.: 151 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, MeCN, d₃): δ = 1.62 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, 8- H_3 C), 5.03 (q, J = 7.1 Hz, 2 H, 7- H_2 C), 7.66–7.70 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC oder 3'-HC+5'-HC), 7.96–7.98 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC oder 2'-HC+6'-HC) ppm.

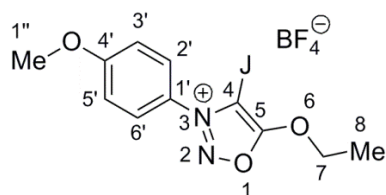
¹³C-NMR (100 MHz, MeCN, d₃): δ = 14.7 (H_3 C-8), 65.9 (C-4), 77.0 (H_2 C-7), 128.3 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 129.7 (C-1' oder C-4'), 132.8 (C-4' oder C-1'), 135.1 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 175.2 (C-5) ppm.^{cxii}

MS (ESI, 10 V): m/z (%) = 394.9 (100) [M-BF₄[⊖]][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3097, 2985, 1627, 1578, 1486, 1471, 1436, 1420, 1385, 1355, 1308, 1280, 1239, 1092, 1070, 1012, 988, 953, 937, 864, 836, 767, 745, 711, 662, 617, 590, 522, 516, 457, 432, 405 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 394.8892 Da [M-BF₄[⊖]][⊕], gef.: 394.8894 Da [M-BF₄[⊖]][⊕].

^{cxii} Aufgrund der Symmetrie, Signallage und -höhe ist eine eindeutige Zuordnung nicht sicher möglich.

4-Jod-N-(4'-anisyl)-O-ethylsydnnon-Tetrafluorborat (53)

Entsprechend **Protokoll 4.1** wurden 0.53 g (1.67 mmol) 4-Jod-N-(4'-anisyl)sydnnon in 10 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und mit 2.50 mL (2.50 mmol) Meerweins Reagenz versetzt. Das Produkt (0.53 g, 73%) wurde nach dreiwöchiger Reaktionszeit erhalten.

Smp.: 135 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, MeCN,d₃): δ = 1.61 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, 8-*H*₃C), 3.94 (s, 3 H, 1'-*H*₃C), 5.01 (q, *J* = 7.0 Hz, 2 H, 7-*H*₂C), 7.26–7.28 (m, 2 H, 3'-*HC*+5'-*HC*), 7.69–7.70 (m, 2 H, 2'-*HC*+6'-*HC*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, MeCN,d₃): δ = 14.8 (*H*₃C-8), 57.1 (*H*₃C-1'), 65.4 (*C*-4), 76.7 (*H*₂C-7), 116.8 (*HC*-3'+*HC*-5'), 126.1 (*C*-1'), 128.1 (*HC*-2'+*HC*-6'), 165.1 (*C*-4'), 175.0 (*C*-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): *m/z* (%) = 347.0 (100) [*M*-BF₄[⊖]][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3080, 2978, 2846, 1621, 1603, 1588, 1508, 1468, 1435, 1407, 1388, 1352, 1341, 1317, 1307, 1289, 1264, 1236, 1181, 1165, 1096, 1058, 1030, 1010, 985, 854, 842, 831, 800, 766, 711, 698, 667, 625, 585, 522, 442, 419 cm⁻¹.

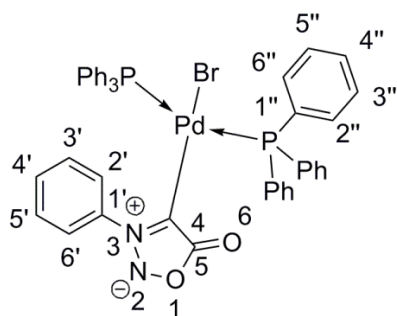
HRESI-MS: Ber.: 346.9893 Da [*M*-BF₄[⊖]][⊕], gef.: 346.9896 Da [*M*-BF₄[⊖]][⊕].

16.5 Versuche zu Kapitel 5 und 11^{cxiii}

Allgemeines Vorgehen zur Synthese der Palladiumkomplexe (**Protokoll 5.1**)

Das 4-Halogensydnon wurde in THF (abs.) gelöst, daraufhin wurde Pd(PPh₃)₄ hinzugefügt und die Mischung (nach wenigen Sekunden entstand eine klare Lösung) bei Raumtemperatur Rühren gelassen. Nach wenigstens 35 Minuten wurde der ausgefallene Palladiumkomplex abfiltriert (schnell und ggf. unter einem Stickstoffpolster), sehr gründlich mit THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.^{cxiv}

(*cis*-/*trans*-) Brom-(*N*-phenyl-sydnon-4-yl)-bis-(triphenylphosphin)palladium(II) (**56**)



Entsprechend **Protokoll 5.1** wurden 100 mg (0.41 mmol) des 4-Brom-*N*-phenyl-sydnon mit 479 mg (0.41 mmol) Pd(PPh₃)₄ in 7 mL THF (abs.) für 35 Minuten gerührt. Das Produkt entstand mit einer Ausbeute von 241 mg (67%).^{cxv}

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.14–7.18 (m, 1 H), 7.24–7.53 (m, 31 H), 7.69–7.72 (m, 1 H), 7.82–7.83 (m, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 113.4 (t, *J* = 9.2 Hz, C-4), 122.6 (HC-2'+HC-6'), 128.3 (t, *J* = 5.2 Hz, HC-3''+HC-5''), 128.8 (HC-4''), 130.26 (t, *J* = 24.6 Hz, C-1''), 130.31 (HC-4'), 130.6 (HC-3'+HC-5'), 134.5 (t, *J* = 6.4 Hz, HC-2''+HC-6''), 137.5 (C-1'), 171.9 (C-5) ppm.

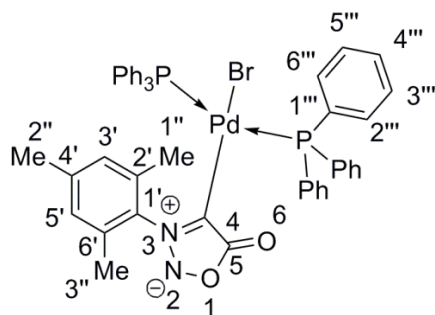
³¹P-NMR (243 MHz, CDCl₃): δ = 21.3 (s, *trans*), 21.9 (d, *J* = 36.8 Hz, *cis*) ppm.^{cxvi}

^{cxiii} Die ²*J*_{PMP}-Kopplungskonstanten überspannen einen Bereich von mehreren tausend Herz und sind daher nur sehr eingeschränkt zur Strukturaufklärung geeignet^[148]. Die Unterscheidung zwischen *cis*- und *trans*-ständigen Komplexen wird so jedoch erheblich vereinfacht, weshalb die Bestimmung des *cis* / *trans*-Verhältnisses über das ³¹P-NMR-Spektrum vorgenommen wurde.

^{cxiv} Die Synthese orientiert sich an der durch KALININ *et al.* beschriebenen^[149].

^{cxv} Das ¹H-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur, dort ist jedoch keine Signalzuordnung vorgenommen^[149].

***trans*-Brom-(*N*-mesityl-sydnon-4-yl)-bis-(triphenylphosphin)palladium(II) (57)**

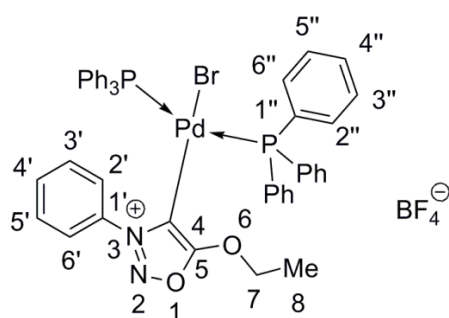


cxvii Hier liegt ein reines *trans*-Produkt vor.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3055, 2917, 1717, 1674, 1608, 1572, 1480, 1433, 1371, 1311, 1285, 1180, 1157, 1095, 1072, 1028, 1010, 998, 964, 948, 852, 751, 742, 723, 705, 688, 656, 618, 593, 530, 516, 509, 496, 462, 449, 431, 420 cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber.: 935.0759 Da, gef.: 935.0760 Da.

(cis- / trans-) Brom-(N-phenyl-5-ethoxysydnon-4-yl)-bis-(triphenylphosphin)palladium(II)
(55)



Entsprechend **Protokoll 5.1** wurden 100 mg (0.28 mmol) des 4-Brom-N-phenyl-O-ethylsydnons mit 320 mg (0.28 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in 10 mL THF (abs.) für 4 Stunden gerührt. Das Produkt entstand mit einer Ausbeute von 250 mg (90%).

Smp.: 205 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 1.43 (t, 3 H, J = 7.0 Hz, 8- H_3C), 4.20 (1, 2 H, J = 7.0 Hz, 7- H_2C), 7.41–7.43 (m, 24 H, 2'- HC +3'- HC +5'- HC +6'- HC), 7.50–7.53 (m, 6 H, 4'- HC), 7.57–7.60 (m, 2 H, 3'- HC +5'- HC), 7.76–7.78 (m, 1 H, 4'- HC), 8.03–8.05 (m, 2 H, 2'- HC +6'- HC) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 14.4 (H_3C -8), 72.5 (H_2C -7), 122.5 (HC -2'+ HC -6'), 125.9 (t, J = 10.3 Hz, C-4), 128.9 (t, J = 5.2 Hz, HC -3'+ HC -5'), 128.9 (t, J = 25.4 Hz, C-1'), 130.2 (HC -3'+ HC -5'), 131.8 (HC -4'), 133.7 (HC -4'), 133.9 (t, J = 6.2 Hz, HC -2'+ HC -6'), 134.7 (C-1'), 172.5 (t, J = 2.2 Hz, C-5) ppm.^{cxviii}

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, CDCl_3): δ = 20.8 (s, *trans*), 25.4 (d, J = 1667.3 Hz, *cis*) ppm.^{cxix}

^{cxviii} Die beiden Triplettssignale bei 128.9 ppm laufen ineinander, lassen sich jedoch unterscheiden.

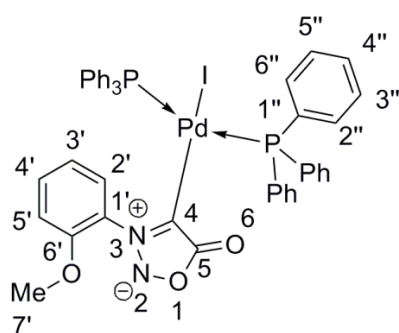
^{cxix} Das *cis*- / *trans*-Verhältnis beträgt 13.8 : 86.2.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 900.0 (65) $[M-BF_4^{\ominus}]^{\oplus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3057, 1602, 1579, 1482, 1466, 1434, 1381, 1351, 1310, 1282, 1199, 1162, 1094, 1052, 990, 869, 824, 763, 744, 692, 617, 578, 533, 522, 510, 497, 460, 445, 431, 421 cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber.: 899.0783 Da $[M-BF_4^{\ominus}]^{\oplus}$, gef.: 899.0779 Da $[M-BF_4^{\ominus}]^{\oplus}$.

(*cis*-/*trans*-) Brom-(*N*-(2'-anisyl)-sydnon-4-yl)-bis-(triphenylphosphin)palladium(II) (58)



Entsprechend **Protokoll 5.1** wurden 100 mg (0.31 mmol) des 4-Jod-*N*-(2'-anisyl)sydnon mit 360 mg (0.31 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in 10 mL THF (abs.) für 45 Minuten gerührt. Das Produkt entstand mit einer Ausbeute von 269 mg (90%).

Smp.: 229 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 3.32 (s, 3 H, 7'- H_3C), 6.35 (dd, 1 H, J_1 = 7.7 Hz, J_2 = 1.7 Hz, 2'-HC), 6.83 (dt, 1 H, J_1 = 7.7 Hz, J_2 = 1.2 Hz, 3'-HC), 7.03 (dd, 1 H, J_1 = 8.6 Hz, J_2 = 1.2 Hz, 5'-HC), 7.29–7.32 (m, 12 H, 3''-HC+5''-HC), 7.38–7.41 (m, 6 H, 4''-HC), 7.47–7.50 (m, 12 H, 2''-HC+6''-HC), 7.54 (m, 1 H, 4'-HC) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 56.3 (H_3C -7'), 112.7 (HC-5'), 117.5 (t, J = 8.5 Hz, C-4), 120.4 (HC-3'), 126.9 (C-1'), 128.1 (t, J = 5.3 Hz, HC-3''+HC-5''), 128.7 (HC-2'), 130.5 (C-4''), 131.7 (t, J = 24.5 Hz, C-1''), 131.9 (HC-4'), 135.0 (t, J = 6.2 Hz, HC-2''+HC-6''), 154.1 (C-6'), 172.2 (t, J = 3.9 Hz, C-5) ppm.

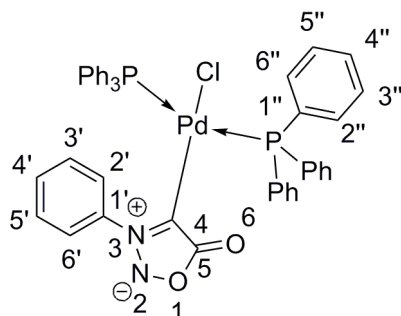
^{31}P -NMR (243 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.7$ (d, $J = 1560.0$ Hz, *cis*), 18.5 (s, *trans*) ppm.^{cxx}

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 821.2 (15) $[\text{M}-\text{J}^\ominus]^\oplus$, 951.2 (20) $[\text{M}+\text{H}]^\oplus$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3058, 2954, 2835, 1736, 1692, 1505, 1404, 1277, 923, 871, 852, 789, 773, 752, 694, 520, 505, 495, 455 \text{ cm}^{-1}$.

HRESI-MS: Ber.: 971.0257 Da $[\text{M}+\text{Na}]^\oplus$, gef.: 971.0258 Da $[\text{M}+\text{Na}]^\oplus$.

(*cis*-/*trans*-) Chlor-(*N*-Phenylsydnon-4-yl)-bis-(triphenylphosphin)palladium(II) (99**)**



60 mg (0.37 mmol) des *N*-Phenylsydnons und 200 mg (0.28 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ wurden in einem zuvor gründlich silylierten und gut getrockneten Stickstoffkolben kurz nachgetrocknet und in 10 mL THF (abs.) gelöst. Nach dem Herunterkühlen auf -70°C wurden 0.41 mL LHMDs (1 M in THF abs.) langsam zugetropft und die Mischung für weitere 45 Minuten bei -70°C gehalten. Nach dem Entfernen des Kryostaten wurde die Reaktionsmischung sehr langsam über 24 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Es resultierten 160 mg (68%) des Komplexes **99**.

Smp.: 254°C (Zers.).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.31\text{--}7.34$ (m, 12 H, $3''\text{-HC}+5''\text{-HC}$)^{cxxi}, $7.35\text{--}7.37$ (m, 2 H, $3'\text{-HC}+5'\text{-HC}$)^{cxiiv}, $7.40\text{--}7.43$ (m, 6 H, $4''\text{-HC}$), $7.48\text{--}7.52$ (m, 13 H, $4'\text{-HC}+2''\text{-HC}+6''\text{-HC}$), $7.76\text{--}7.78$ (m, 2 H, $2'\text{-HC}+6'\text{-HC}$) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 111.8$ (t, $J = 10.2$ Hz, C-4), 122.7 ($\text{HC-}2'+\text{HC-}6'$), 128.3 (t, $J = 5.1$ Hz, $\text{HC-}3''+\text{HC-}5''$), 128.7 ($\text{HC-}3'+\text{HC-}5'$), 129.7 (t, $J = 24.6$ Hz, C-1''), 130.3

^{cxx} Das *cis*- / *trans*-Verhältnis beträgt 3.6 : 97.4.

^{cxxi} Die beiden Multiplettsignale laufen zwar ineinander, sind aber dennoch gut unterscheidbar.

(HC-4'), 130.7 (HC-4''), 134.4 (t, $J = 6.5$ Hz, HC-2''+HC-6''), 137.5 (C-1'), 172.1 (t, $J = 3.3$ Hz, C-5) ppm.

^{31}P -NMR (243 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.0$ (s, *trans*), 22.6 (d, $J = 231.0$ Hz, *cis*) ppm.^{cxxii}

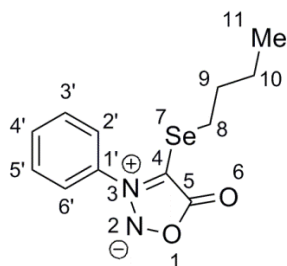
MS (ESI, 10 V): m/z (%) = 791.2 (30) $[\text{M}-\text{Cl}^\ominus]^\oplus$, 851.0 (7.5) $[\text{M}+\text{Na}]^\oplus$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3052, 1675, 1594, 1570, 1498, 1481, 1459, 1433, 1400, 1311, 1293, 1192, 1159, 1141, 1103, 1093, 1071, 1028, 1012, 997, 960, 914, 875, 858, 767, 762, 751, 741, 700, 687, 671, 648, 617, 609, 590, 532, 518, 510, 492, 461, 436, 417$ cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber.: 827.0975 Da $[\text{M}+\text{H}]^\oplus$, gef.: 827.0975 Da $[\text{M}+\text{H}]^\oplus$.

16.6 Versuche zu Kapitel 8

4-(Butylselenyl)-*N*-phenylsydnon (72)



0.10 g (0.41 mmol) 4-Brom-*N*-phenylsydnon wurden in 15 mL THF (abs.) gelöst und auf -95 °C gekühlt. 1.5 Äquivalente Se_8 (0.05 g, 0.08 mmol) wurden hierauf zugegeben, nachfolgend wurden sehr langsam zwei Äquivalente *n*BuLi (15% in Hexan) zugetropft (0.52 mL) und 45 Minuten bei -95 °C gerührt. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte säulenchromatographisch mit PE:EE (4:1 + 5% Et_3N). Es resultierten 37 mg (30%) eines übelriechenden Öles.

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.83$ (t, 3 H, $J = 7.4$ Hz, 11- H_3C), 1.28 (sext, $J = 7.4$ Hz, 2 H, 10- H_2C), 1.52 (p, 2 H, $J = 7.4$ Hz, 9- H_2C), 2.79 (t, 2 H, $J = 7.4$ Hz, 8- H_2C), 7.56–7.58 (m, 2 H, 2'- $\text{HC}+6'$ - HC), 7.63–7.66 (m, 2 H, 3'- $\text{HC}+5'$ - HC), 7.69–7.72 (m, 1 H, 4'- HC) ppm.

^{cxxii} Das *cis*- / *trans*-Verhältnis beträgt 0.9 : 99.1.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 13.4 (H_3C -11), 22.4 (H_2C -10), 29.2 (H_2C -8), 32.1 (H_2C -9), 94.7 (C -4), 125.2 (HC -2'+ HC -6'), 129.7 (HC -3'+ HC -5'), 132.2 (HC -4'), 134.9 (C -1'), 169.5 (C -5) ppm.

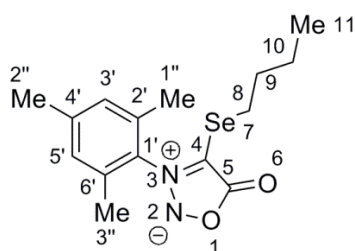
^{77}Se -NMR (114 MHz, CDCl_3): δ = 146.3 (Se -7) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 299.0 (100) $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$, 321.0 (80) $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$, 618.9 (45) $[2\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3065, 2959, 2929, 2872, 1745, 1594, 1492, 1462, 1381, 1334, 1308, 1294, 1258, 1201, 1149, 1094, 1074, 1034, 1020, 962, 919, 903, 862, 793, 764, 722, 689, 672, 608, 590, 536, 507, 435, 409 cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber.: 299.0299 Da $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$, gef.: 299.0296 Da $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$.

4-(Butylselenenyl)-*N*-mesitylsydnon (140)



0.10 g (0.35 mmol) 4-Brom-*N*-mesitylsydnon wurden in 15 mL THF (abs.) gelöst und auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 1.5 Äquivalente Se_8 (42 mg, 0.07 mmol) wurden hierauf zugegeben, nachfolgend wurden sehr langsam zwei Äquivalente *n*BuLi (15% in Hexan) zugetropft (0.44 mL) und 45 Minuten bei $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte säulenchromatographisch mit PE:EE (4:1 + 5% Et_3N). Es resultierten 40 mg (30%) eines übelriechenden und sehr instabilen Öles, welches sich bereits nach kurzer Zeit zu zersetzen begann. Daher konnte kein HRESI-MS angefertigt werden.

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 (t, 3 H, J = 7.5 Hz, 11- H_3C), 1.34 (sext, 2 H, J = 7.5 Hz, 10- H_2C), 1.60 (p, 2 H, J = 7.5 Hz, 9- H_2C), 2.09 (s, 6 H, 1''- H_3C +3''- H_3C), 2.39 (s, 3 H, 2''- H_3C), 2.82 (t, 2 H, J = 7.5 Hz, 8- H_2C), 7.05 (m, 2 H, 3'- HC +5'- HC) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 13.4 (H₃C-11), 17.0 (H₃C-1''+H₃C-3''), 21.3 (H₃C-2''), 22.6 (H₂C-10), 28.2 (H₂C-8), 32.4 (H₂C-9), 95.3 (C-4), 129.5 (HC-3'+HC-5'), 131.2 (C-1'), 134.0 (C-2'+C-6'), 142.0 (C-4'), 169.7 (C-5) ppm.

⁷⁷Se-NMR (114 MHz, CDCl₃): δ = 147.3 (Se-7) ppm.

16.7 Versuche zu Kapitel 10^{cxxiii}

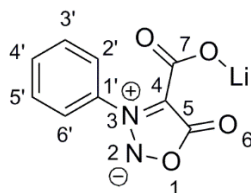
Allgemeines Vorgehen zur Synthese von Lithium Sydnon-4-carboxylaten (Protokoll 10.1)

Das 4-Halogensydnon wird in Diethylether suspendiert, auf -50 °C heruntergekühlt und die Temperatur noch etwa 30 Minuten gehalten, bevor 1.2 Äquivalent *n*BuLi (23% oder 15% in Hexan oder Cyclohexan) sehr langsam durch ein Septum in den Stickstoffkolben getropft wurde. Nach erfolgter Zugabe wurde noch 30 Minuten Rühren gelassen, bevor Trockeneis zügig zugegeben wurde. Nach dem Entfernen des Kältebades wurde überschüssiges CO₂, sowie der Ether abgeblasen und das Rohprodukt in bidestilliertem Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit Toluol, Petrolether, Essigester und Dichlormethan extrahiert, bei max. 30 °C unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingeeengt, mit Toluol als Schleppmittel erneut getrocknet und im Anschluss im Hochvakuum für min. 6 Stunden getrocknet.

Allgemeines Vorgehen zur Synthese von Sydnon-4-carbonsäuren (Protokoll 10.2)

Das Lithium Sydnon-4-carboxylat wurde in bidestilliertem Wasser gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Hierauf wurde HBF₄ (50% in Wasser) sehr langsam zugetropft bis ein pH-Wert von etwa 3 erreicht war. Ggf. wurde noch einige Minuten Rühren gelassen und danach der Feststoff abfiltriert. Es wurde aus Ethanol umkristallisiert.

^{cxxiii} Die zweifelsfreie Zuordnung der Signale der Kohlenstoffatome C-5 und C-7 ist aufgrund des Fehlens eines Kopplungspartners nicht möglich. Die Zuordnung wurde auf Grundlage der Erfahrungen mit anderen Sydnonen vorgenommen, bei denen die Signale für das Kohlenstoffatom C-5 bei etwa 169 ppm detektiert wurden.

Lithium *N*-Phenylsydnon-4-carboxylat (75)

0.1 g (0.4 mmol) 4-Brom-*N*-phenylsydnon wurden nach **Protokoll 10.1** in 5 mL Diethylether (abs.) suspendiert und mit 0.2 mL (0.12 g) *n*BuLi (23% in Cyclohexan) versetzt. Es resultierten 0.88 g (> 99%) des Carboxylates.^{cxxiv}

Smp.: 220 °C (Decarboxylierung).

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 7.59–7.66 (m, 4 H, 2'-HC+3'-HC+5'-HC+6'-HC), 7.69–7.73 (m, 1 H, 4'-HC) ppm.

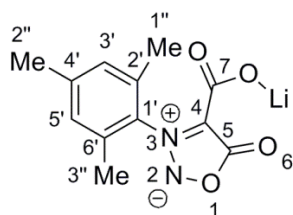
¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 105 (C-4), 124.9 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 129.5 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 132.3 (HC-4'), 134.8 (C-1'), 162.0 (C-7), 169.2 (C-5) ppm.

MS (ESI, 100 V): m/z (%) = 329.0 (50) [2M-Li-2CO₂][⊖].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3094, 3068, 3051, 1839, 1723, 1633, 1519, 1494, 1473, 1441, 1422, 1388, 1345, 1322, 1237, 1187, 1172, 1116, 1073, 1027, 1013, 1003, 979, 919, 850, 817, 797, 777, 765, 719, 692, 673, 661, 646, 608, 523, 491, 458 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 161.0351 Da [M-Li-CO₂][⊖], gef.: 161.0355 Da [M-Li-CO₂][⊖].

^{cxxiv} Obwohl das Lithium *N*-Phenylsydnon-4-carboxylat seit langem bekannt ist^[115], wurden davon bisher noch keine NMR-Spektren publiziert.

Lithium *N*-Mesitylsydnon-4-carboxylat (76)

0.20 g (0.4 mmol) 4-Brom-*N*-mesitylsydnon wurden nach **Protokoll 10.1** in 15 mL Diethylether (abs.) mit 0.3 mL (0.20 g, 0.6 mmol) *n*BuLi (23% in Hexan) zu 0.17 g (95%) des Carboxylates umgesetzt^[23].

Smp.: 244 °C (Decarboxylierung).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 2.00 (s, 6 H, 1''-H₃C+3''-H₃C), 2.32 (s, 3 H, 2''-H₃C), 7.06 (s, 2 H, 3'-HC+5'-HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, d₆): δ = 16.4 (H₃C-1''+H₃C-3''), 20.7 (H₃C-2''), 107.4 (C-4), 128.7 (HC-3'+HC-5'), 132.6 (C-1'), 133.2 (C-2'+C-6'), 140.2 (C-4'), 157.0 (C-7), 168.5 (C-5) ppm.

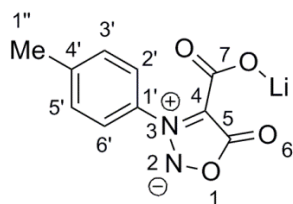
MS (ESI, 50 V): *m/z* (%) = 211.1 (23) [M-CO₂+H]⁺, 261.1 (100) [M+Li]⁺, 509.0 (10) [2M+H]⁺, 769.2 (43) [3MLi]⁺, 858.8 (33) [M+3(M-CO₂)+H]⁺.

MS (ESI, 30 V): *m/z* (%) = 203.1 (100) [M-Li-CO₂]⁻, 501.0 (55) [2M-Li]⁻, 1263.2 (15) [5M-Li]⁻.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2923, 1805, 1739, 1602, 1456, 1440, 1393, 1338, 1307, 1240, 1191, 1145, 1052, 889, 860, 851, 825, 792, 751, 727, 684, 634, 599, 556, 476, 444, 422, 417, 413 cm⁻¹.

HRESI-MS^{.cxxxv} Ber.: 271.0689 Da [M-Li+H+Na]⁺, gef.: 271.0691 Da [M-Li+H+Na]⁺, ber.: 203.0821 Da [M-Li-CO₂]⁻, gef.: 203.0818 Da [M-Li-CO₂]⁻.

^{cxxxv} Für die Messung im Kationenmodus wurde feuchtes Acetonitril eingesetzt, so kam es zu einer Reprotonierung des Salzes. Hier wurde somit die Masse der entsprechenden Säure *N*-Mesitylsydnon-4-carbonsäure gefunden.

Lithium *N*-(4'-Tolyl)sydnnon-4-carboxylat (77**)**

0.40 g (1.3 mmol) 4-Jod-*N*-(4'-tolyl)sydnnon wurden nach **Protokoll 10.1** in 10 mL Diethylether (abs.) mit 0.83 mL (0.57 g, 1.3 mmol) *n*BuLi (15% in Hexan) zu 0.23 g (77%) des Carboxylates umgesetzt.^{cxxvi}

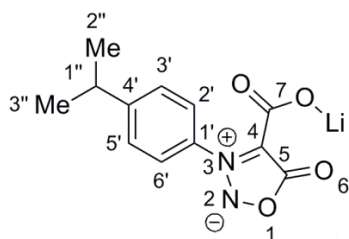
Smp.: 186 °C (Decarboxylierung).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 2.43 (s, 3 H, 1''-H₃C), 7.41–7.47 (m, 4 H, 2'-HC+3'-HC+5'-HC+6'-HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, d₆): δ = 20.6 (H₃C-1''), 105.7 (C-4), 124.6 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 129.9 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 132.2 (C-1'), 143.3 (C-4'), 162.1 (C-7), 169.2 (C-5) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960, 1739, 1725, 1652, 1621, 1580, 1509, 1436, 1396, 1334, 1314, 1306, 1233, 1211, 1187, 1171, 1110, 1064, 1053, 1024, 909, 897, 864, 839, 824, 817, 791, 757, 720, 677, 625, 597, 517, 491, 472, 468, 457, 440, 434, 423, 418, 408 cm⁻¹.

^{cxxvi} Das Molekül ist bekannt, es wurden jedoch bisher nur IR- und UV-Spektren publiziert^[298]. Von dieser Verbindung konnte kein Massenspektrum erhalten werden; das Vorliegen von **77** konnte aber durch die Bestimmung der hochaufgelösten Masse des protonierten Produktes **88** bestätigt werden.

Lithium *N*-(4'-Isopropylphenyl)sydnon-4-carboxylat (78**)**

0.15 g (0.5 mmol) 4-Jod-*N*-(4'-isopropylphenyl)sydnon wurden nach **Protokoll 10.1** in 10 mL Diethylether (abs.) mit 0.29 mL (0.19 g, 1.4 mmol) *n*BuLi (15% in Hexan) zu 0.94 g (81%) des Carboxylates umgesetzt.^{cxxvii}

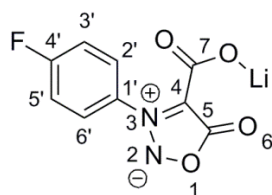
Smp.: 192 °C (Decarboxylierung).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 1.24 (d, 6 H, *J* = 6.9 Hz, 2'-*H*₃C+3'-*H*₃C), 3.00 (sept, 1 H, *J* = 6.9 Hz, 1'-*H*C), 7.43–7.45 (m, 2 H, 3'-*H*C+5'-*H*C oder 2'-*H*C+6'-*H*C), 7.52–7.54 (m, 2 H, 2'-*H*C+6'-*H*C oder 3'-*H*C+5'-*H*C) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, d₆): δ = 23.6 (H₃C-2''+H₃C-3''), 33.2 (HC-1''), 107.1 (C-4), 125.2 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 126.6 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 133.3 (C-1'), 151.7 (C-4'), 157.5 (C-7), 167.9 (C-5) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960, 2930, 2873, 1742, 1624, 1577, 1557, 1538, 1411, 1414, 1339, 124, 1109, 1064, 1021, 905, 862, 838, 820, 794, 768, 747, 721, 661, 622, 479, 422, 405 cm⁻¹.

^{cxxvii} Von dieser Verbindung konnte kein Massenspektrum erhalten werden; das Vorliegen von **78** konnte aber durch die Bestimmung der hochaufgelösten Masse des protonierten Produktes **139** bestätigt werden.

Lithium *N*-(4'-Fluorphenyl)sydnon-4-carboxylat (79**)**

0.50 g (1.6 mmol) 4-Jod-*N*-(4'-fluorphenyl)sydnon wurden nach **Protokoll 10.1** in 15 mL Diethylether (abs.) mit 1.0 mL (0.70 g, 1.03 mmol) *n*BuLi (15% in Hexan) zu 0.29 g (77%) des Carboxylates umgesetzt.^{cxxviii}

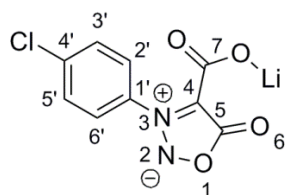
Smp.: 225 °C (Decarboxylierung).

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 7.33–7.38 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC oder 2'-HC+6'-HC), 7.62–7.67 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC oder 3'-HC+5'-HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 105.8 (C-4), 116.5 (d, J = 23.9 Hz, HC-2'+HC-6'), 127.3 (d, J = 9.7 Hz, HC-3'+HC-5'), 130.9 (C-1'), 161.9 (C-7), 164.3 (d, J = 250.6 Hz, C-4'), 169.1 (C-5) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3037, 3009, 1743, 1733, 1717, 1652, 1615, 1585, 1506, 1489, 1452, 1442, 1418, 1398, 1342, 1299, 1292, 1248, 1231, 1177, 1159, 1154, 1099, 1056, 1037, 1020, 904, 842, 808, 792, 758, 722, 631, 619, 599, 572, 564, 525, 507, 501, 496, 490, 481, 477, 471, 461, 452, 447, 434, 426, 422, 413 cm⁻¹.

^{cxxviii} Von dieser Verbindung konnte kein Massenspektrum erhalten werden; das Vorliegen von **79** konnte aber durch die Bestimmung der hochaufgelösten Masse des protonierten Produktes **89** bestätigt werden.

Lithium *N*-(4'-Chlorphenyl)sydnon-4-carboxylat (80)

0.43 g (2.2 mmol) *N*-(4'-Chlorphenyl)sydnon wurden nach **Protokoll 10.1** in 10 mL Diethylether (abs.) mit 1.4 mL (0.92 g, 2.2 mmol) *n*BuLi (15% in Hexan) zu 0.54 g (79%) des Carboxylates umgesetzt.^{cxxix}

Smp.: 189 °C (Decaroxylierung).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 7.64–7.72 (m, 4 H, 2'-HC+3'-HC+5'-HC+6'-HC) ppm.

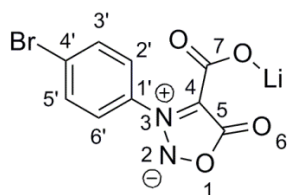
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, d₆): δ = 106.0 (C-4), 126.7 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 129.7 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 132.0 (C-1'), 137.3 (C-4'), 161.4 (C-7), 168.8 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): *m/z* (%) = 269.0 (20) [M+Na][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3147, 3106, 1820, 1756, 1743, 1699, 1661, 1622, 1590, 1574, 1491, 1453, 1410, 1395, 1381, 1331, 1302, 1246, 1229, 1185, 1177, 1160, 1109, 1093, 1060, 1018, 921, 906, 831, 809, 803, 790, 780, 760, 750, 726, 661, 613, 544, 532, 494, 460, 451, 411 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 262.9836 Da [M-Li+H+Na][⊕], gef.: 262.9837 Da [M-Li+H+Na][⊕].

^{cxxix} Das Molekül ist bekannt, es wurden jedoch bisher nur IR- und UV-Spektren publiziert^[298].

Lithium *N*-(4'-Bromphenyl)sydnon-4-carboxylat (81)

0.50 g (1.4 mmol) 4-Jod-*N*-(4'-bromphenyl)sydnon wurden nach **Protokoll 10.1** in 10 mL Diethylether (abs.) mit 0.86 mL (0.58 g, 1.4 mmol) *n*BuLi (15% in Hexan) zu 0.28 g (70%) des Carboxylates umgesetzt.

Smp.: 191 °C (Decarboxylierung).

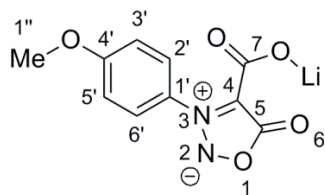
¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 7.49–7.76 (m, 4 H, 2'-HC+3'-HC+5'-HC+6'-HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, d₆): δ = 106.5 (C-4), 127.1 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 131.9 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 134.5 (C-1'), 137.8 (C-4'), 158.6 (C-7), 167.0 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): *m/z* (%) = 283.0 (40) [M-Li][⊖].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3158, 3099, 1815, 1756, 1739, 1616, 1580, 1567, 1486, 1452, 1396, 1330, 1302, 1230, 1184, 1157, 1107, 1071, 1060, 1016, 904, 830, 811, 790, 757, 738, 709, 569, 556, 546, 522, 508, 492, 484, 478, 443, 439, 430, 424, 417, 409, 405 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 284.9511 Da [M-Li+2H][⊕], gef.: 284.9514 Da [M-Li+2H][⊕].

Lithium *N*-(4'-Anisyl)sydnon-4-carboxylat (82)

0.41 g (1.3 mmol) 4-Jod-*N*-(4'-anisyl)sydnon wurden nach **Protokoll 10.1** in 10 mL Diethylether (abs.) mit 0.81 mL (0.55 g, 1.3 mmol) *n*BuLi (15% in Hexan) zu 0.22 g (72%) des Carboxylates umgesetzt.^{cxxx}

Smp.: 210 °C (Decarboxylierung).

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 3.90 (s, 3 H, 1'-*H*₃C), 7.13–7.17 (m, 2 H, 2'-*HC*+6'-*HC* oder 3'-*HC*+5'-*HC*), 7.53–7.55 (m, 2 H, 3'-*HC*+5'-*HC* oder 2'-*HC*+6'-*HC*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 55.9 (H₃C-1'), 105.6 (C-4), 114.6 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 126.4 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 127.7 (C-1'), 161.7 (C-4'), 162.2 (C-7), 169.2 (C-5) ppm.

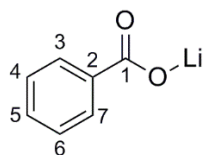
MS (ESI, 30 V): *m/z* (%) = 249.1 (60) [M+Li]⁺, 733.2 (100) [3M+Li]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3063, 3024, 2956, 2932, 2873, 1749, 1628, 1578, 1557, 1510, 1439, 1418, 1396, 1339, 1314, 1306, 1255, 1240, 1183, 1169, 1113, 1063, 1028, 1014, 905, 865, 833, 793, 758, 732, 725, 717, 704, 650, 622, 604, 536, 482, 466, 458, 453 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber.: 237.0511 Da [M-Li+2H]⁺, gef.: 237.0509 Da [M-Li+2H]⁺.

^{cxxx} Von dieser Verbindung ist ein UV-Spektrum publiziert worden^[299].

Lithiumbenzoat



2.0 g (13.3 mmol) Benzoessäure-ethylester wurden mit 0.32 g (13.4 mmol) Lithiumhydroxid in 20 mL Wasser für 1.5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Essigester erschöpfend extrahiert und die wässrige Phase bis zur Trockene eingengt. Es resultierten 1.60 g (94%) des Carboxylates.^{cxxxi}

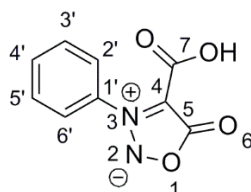
Smp.: 470 °C (Decarboxylierung).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, d₆): δ = 7.28–7.36 (m, 3 H, Ph-*H*), 7.94–7.97 (m, 2 H, Ph-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, d₆): δ = 127.2 (HC-3+HC-7 oder HC-4+HC-6), 129.2 (HC-5), 129.3 (HC-4+HC-6 oder HC-3+HC-7), 139.4 (C-2), 176.5 (C-1) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3073, 3057, 1622, 1600, 1557, 1490, 1404, 1316, 1306, 1283, 1181, 1108, 1073, 1024, 1003, 942, 846, 827, 716, 691, 676, 541, 469, 456, 443, 422 cm⁻¹.

N-Phenyl-4-carbonsäure (86)



0.22 g (1.0 mmol) des Lithium *N*-Phenylsydnon-4-carboxylates wurden nach **Protokoll 10.2** zu 0.11 g (54%) der Carbonsäure umgesetzt.

Smp.: 202 °C (Decarboxylierung).

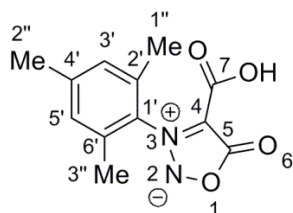
^{cxxxi} Das Spektrum entspricht der Literatur^[300].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 7.62\text{--}7.66$ (m, 2 H, $2'\text{-HC}+6'\text{-HC}$ oder $3'\text{-HC}+5'\text{-HC}$), $7.69\text{--}7.73$ (m, 1 H, $4'\text{-HC}$), $7.76\text{--}7.78$ (m, 2 H, $3'\text{-HC}+5'\text{-HC}$ oder $2'\text{-HC}+6'\text{-HC}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 100.6$ (C-4), 125.7 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 129.2 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 132.0 (C-4'), 135.3 (C-1'), 157.7 (C-7), 164.5 (C-5) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2899, 2861, 2840, 2765, 2718, 2693, 2653, 2616, 2589, 2554, 2539, 2503, 2483, 2460, 2445, 2432, 1805, 1769, 1670, 1654, 1649, 1611, 1483, 1459, 1414, 1401, 1366, 1325, 1307, 1210, 1177, 1160, 1059, 1026, 1001, 990, 977, 921, 903, 879, 842, 766, 758, 740, 727, 714, 685, 669, 663, 629, 607, 592, 518, 479, 437\text{ cm}^{-1}$.

***N*-Mesityl-4-carbonsäure (87)**



0.08 g (0.3 mmol) des Lithium *N*-Mesitylsydnon-4-carboxylates wurden nach **Protokoll 10.2** zu 0.73 g (97%) der Carbonsäure umgesetzt.

Smp.: 203 °C (Decarboxylierung).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD-d_4): $\delta = 2.10$ (s, 6 H, $1''\text{-H}_3\text{C}+3''\text{-H}_3\text{C}$), 2.38 (s, 3 H, $2''\text{-H}_3\text{C}$), 7.11 (m, 2 H, $3'\text{-HC}+5'\text{-HC}$) ppm.

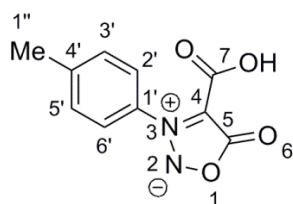
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOD-d_4): $\delta = 16.7$ ($\text{H}_3\text{C-1}''+\text{H}_3\text{C-3}''$), 21.2 ($\text{H}_3\text{C-2}''$), 101.8 (C-4), 130.3 (HC-3'+HC-5'), 133.3 (C-1'), 134.8 (C-2'+C-6'), 143.4 (C-4'), 159.0 (C-7), 166.9 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 271.0 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$, 293.0 (23) $[\text{M-H}+2\text{Na}]^{\oplus}$, 519.2 (15) $[2\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$, 541.2 (35) $[2\text{M-H}+2\text{Na}]^{\oplus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2986, 2960, 2916, 2849, 2711, 2662, 2600, 2567, 2514, 1806, 1687, 1683, 1660, 1605, 1471, 1389, 1390, 1366, 1324, 1305, 1211, 1185, 1139, 1046, 980, 915, 893, 862, 846, 803, 761, 735, 715, 704, 680, 625, 598, 554, 480, 464, 446, 434 cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber. 271.0695 Da $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$, Gef. 271.0695 Da $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$.

***N*-(4'-Tolyl)-4-carbonsäure (88)**



0.13 g (0.6 mmol) des Lithium *N*-(4'-Tolyl)sydnon-4-carboxylates wurden nach **Protokoll 10.2** zu 0.07 g (51%) der Carbonsäure umgesetzt.^{cxxxii}

Smp.: 202 (Decarboxylierung).

¹H-NMR (400 MHz, MeCN, d₃): δ = 2.45 (s, 3 H, 1''-H₃C), 7.41–7.50 (m, 4 H, 2'-HC+3'-HC+5'-HC+6'-HC) ppm.

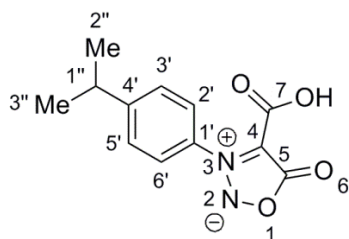
¹³C-NMR (100 MHz, MeCN, d₃): δ = 21.4 (H₃C-1''), 101.5 (C-4), 126.0 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 130.7 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 134.0 (C-1'), 143.9 (C-4'), 159.0 (C-7), 166.0 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 243.1 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2826, 2712, 2657, 2612, 2557, 1804, 1739, 1668, 1602, 1506, 1480, 1386, 1367, 1318, 1304, 1207, 1181, 1164, 1121, 1107, 1062, 1024, 945, 915, 881, 820, 796, 766, 761, 747, 727, 708, 697, 674, 631, 597, 517, 482, 444, 434 cm^{-1} .

HRESI-MS: Ber. 243.0382 Da $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$, Gef. 243.0382 Da $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$.

^{cxxxii} Die Verbindung wurde 1966 durch ZOTOVA und YASHUNSKII erstmals beschrieben^[298], leider wurden seitdem keine NMR-Daten dazu publiziert.

***N*-(4'-Isopropylphenyl)sydnon-4-carbonsäure (139)**

0.19 g (0.7 mmol) des Lithium *N*-(4'-Isopropylphenyl)sydnon-4-carboxylates wurden nach **Protokoll 10.2** zu 0.09 g (50%) der Carbonsäure umgesetzt.

Smp.: 153 °C (Decarboxylierung).

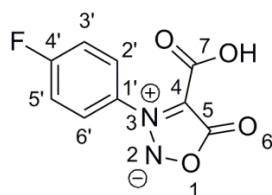
¹H-NMR (400 MHz, MeCN, d₃): δ = 1.29 (d, 6 H, *J* = 6.9 Hz, 2''-H₃C+3''-H₃C), 3.06 (sept, 1 H, *J* = 6.9 Hz, 1''-HC), 7.49–7.55 (m, 4 H, 2'-HC+3'-HC+5'-HC+6'-HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeCN, d₃): δ = 24.0 (H₃C-2''+H₃C-3''), 34.8 (HC-1''), 101.0 (C-4), 126.2 (HC-2'+HC-6'), 128.3 (HC-3'+HC-5'), 133.8 (C-1'), 154.8 (C-4'), 157.9 (C-7), 166.3 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): *m/z* (%) = 261.0 (17.5) [M-H+2Li][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3374, 2961, 2933, 2872, 1812, 1754, 1721, 1709, 1605, 1508, 1471, 1464, 1427, 1403, 1364, 1311, 1292, 1199, 1183, 1154, 1145, 1099, 1057, 1020, 883, 834, 773, 766, 750, 732, 721, 672, 634, 620, 606, 541, 470, 423 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber. 271.0695 Da [M+Na][⊕], Gef. 271.0697 Da [M+Na][⊕].

***N*-(4'-Fluorphenyl)sydnnon-4-carbonsäure (89)**

0.20 g (0.9 mmol) des Lithium *N*-(4'-Fluorphenyl)sydnnon-4-carboxylates wurden nach **Protokoll 10.2** zu 0.10 g (49%) der Carbonsäure umgesetzt.

Smp.: 186 °C (Decarboxylierung).

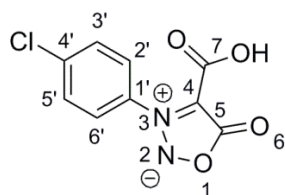
¹H-NMR (400 MHz, MeOD, d₄): δ = 7.35–7.39 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC oder 3'-HC+5'-HC), 7.65–7.68 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC oder 2'-HC+6'-HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOD, d₄): δ = 101.3 (C-4), 117.4 (d, J = 24.1 Hz, HC-3'+HC-5'), 128.8 (d, J = 9.6 Hz, HC-2'+HC-6'), 132.1 (C-1'), 157.8 (C-7), 165.4 (d, J = 251.0 Hz, C-4'), 166.0 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 246.9 (45) [M+Na][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3492, 3080, 2515, 1805, 1757, 1683, 1599, 1505, 1471, 1431, 1407, 1368, 1315, 1298, 1211, 1156, 1100, 1067, 1017, 982, 966, 887, 843, 816, 773, 760, 738, 710, 675, 631, 618, 597, 523, 472, 444, 422 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber. 247.0131 Da [M+Na][⊕], Gef. 247.0133 Da [M+Na][⊕].

***N*-(4'-Chlorphenyl)sydnnon-4-carbonsäure (90)**

0.23 g (0.9 mmol) des Lithium *N*-(4'-Chlorphenyl)sydnnon-4-carboxylates wurden nach **Protokoll 10.2** zu 0.17 g (75%) der Carbonsäure umgesetzt.^{cxxxiii}

Smp.: 180 °C (Decarboxylierung).

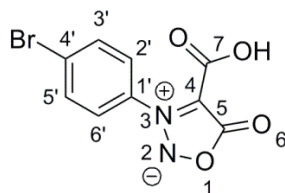
¹H-NMR (400 MHz, MeCN, d₃): δ = 7.57–7.69 (m, 4 H, 2'-HC+3'-HC+5'-HC+6'-HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeCN, d₃): δ = 100.0 (C-4), 126.7 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 129.2 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 133.5 (C-1'), 137.6 (C-4'), 156.5 (C-7), 164.6 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 263.0 (20) [M+Na][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3165, 2663, 2565, 2259, 2164, 1802, 1725, 1677, 1594, 1573, 1483, 1413, 1371, 1314, 1203, 1137, 1116, 1093, 1059, 1022, 979, 952, 876, 832, 786, 765, 738, 714, 673, 640, 624, 590, 536, 480, 437 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber. 262.9836 Da [M+Na][⊕], Gef. 262.9834 Da [M+Na][⊕].

***N*-(4'-Bromphenyl)sydnnon-4-carbonsäure (91)**

0.20 g (0.7 mmol) des Lithium *N*-(4'-Chlorphenyl)sydnnon-4-carboxylates wurden nach **Protokoll 10.2** zu 0.09 g (44%) der Carbonsäure umgesetzt.

^{cxxxiii} Das Molekül ist bekannt, es wurden jedoch bisher nur IR- und UV-Spektren publiziert^[298].

Smp.: 182 °C (Decarboxylierung).

¹H-NMR (400 MHz, MeCN, d₃): δ = 7.54–7.59 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC oder 3'-HC+5'-HC), 7.80–7.84 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC oder 2'-HC+6'-HC) ppm.

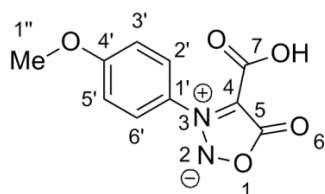
¹³C-NMR (100 MHz, MeCN, d₃): δ = 100.0 (C-4), 126.8 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 132.2 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 133.8 (C-1'), 138.3 (C-4'), 156.6 (C-7), 164.6 (C-5) ppm.

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 285.2 (7.5) [M+H][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3535, 3414, 3100, 3074, 2863, 2498, 1753, 1683, 1607, 1476, 1424, 1398, 1363, 1314, 1297, 1258, 1213, 1167, 1116, 1067, 1014, 961, 891, 868, 833, 777, 756, 709, 695, 665, 635, 615, 521, 467, 440, 418 cm⁻¹.

HRESI-MS: Ber. 284.9511 Da [M+H][⊕], Gef. 284.9512 Da [M+H][⊕].

***N*-(4'-Anisyl)sydnon-4-carbonsäure (92)**



0.26 g (1.1 mmol) des Lithium *N*-(4'-Anisyl)sydnon-4-carboxylates wurden nach **Protokoll 10.2** zu 0.06 g (24%) der Carbonsäure umgesetzt.^{cxxxiv}

Smp.: 170 °C (Decarboxylierung).

¹H-NMR (400 MHz, MeCN, d₃): δ = 3.88 (3 H, 1''-H₃C), 7.09–7.13 (m, 2 H, 2'-HC+6'-HC oder 3'-HC+5'-HC), 7.52–7.56 (m, 2 H, 3'-HC+5'-HC oder 2'-HC+6'-HC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeCN, d₃): δ = 56.6 (H₃C-1''), 101.0 (C-4), 115.3 (HC-2'+HC-6' oder HC-3'+HC-5'), 127.7 (HC-3'+HC-5' oder HC-2'+HC-6'), 128.5 (C-1'), 157.8 (C-4), 163.4 (C-7), 166.4 (C-5) ppm.

^{cxxxiv} Von dieser Verbindung ist ein UV-Spektrum publiziert worden^[299].

MS (ESI, 30 V): m/z (%) = 259.0 (40) $[M+Na]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3502, 3402, 2844, 2562, 2191, 1802, 1681, 1606, 1509, 1486, 1465, 1407, 1367, 1319, 1304, 1259, 1211, 1164, 1109, 1062, 1022, 934, 881, 831, 808, 761, 731, 713, 675, 618, 602, 531, 497, 481, 444 cm^{-1} .

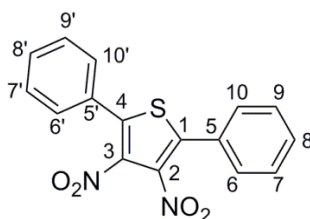
HRESI-MS: Ber. 259.0331 Da $[M+Na]^+$, Gef. 259.0330 Da $[M+Na]^+$.

16.8 Versuche zu Kapitel 15

Allgemeines Vorgehen zur SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung (**Protokoll 15.1**)

Das Bromderivat wurde in einem Stickstoffkolben in dem jeweiligen absolutierten Lösemittel gelöst, hieraufhin erfolgte die Zugabe von 10 mol-% des Katalysators. Die Mischung wurde unter Stickstoffspülung für fünf Minuten im Ultraschallbad vollständig entgast. Es wurde für weitere 25 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Boronsäure und die Base nacheinander zugegeben wurden. Abschließend wurden 2 mL bidestilliertes Wasser zugefügt und die Reaktionsmischung erhitzt. Die Aufreinigung erfolgte bei den 2,5-Diaryl-3,4-dinitrothiophenen säulenchromatographisch mit PE:DCM (3:1) und bei den perarylierten Thiophenen mit reinem PE.

2,5-Di(phenyl)-3,4-dinitrothiophen (115)



Entsprechend **Protokoll 15.1** wurden 75 mg (0.23 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen in 8 mL Toluol (abs.) gelöst, mit 20 mg (10 mol-%) **56** [21 mg (10 mol-%) **57**, 22 mg (10 mol-%) **55**], 124 mg (1.02 mmol) Phenylboronsäure, 384 mg (1.81 mmol) K_3PO_4 und 1 mL Wasser für 38 Stunden bei 110 °C erhitzt. Es resultierten 67 mg (91%) des Thiophens für **56** [74 mg (99%) für **57** und 63 mg (85%) für **55**].

Abweichend von **Protokoll 15.1** wurden 75 mg (0.23 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen in 8 mL Toluol (abs.) gelöst, mit 27 mg (10 mol-%) $\text{Pd(PPh}_3)_4$, 69 mg (0.57 mmol) Phenylboronsäure, 384 mg (1.81 mmol) K_3PO_4 und 2 mL Wasser und 1 mL Eisessig für 24 Stunden bei 110 °C erhitzt. Es resultierten 32 mg (43%) des Thiophens.^{cxxxv}

Smp.: 148 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.47–7.55 (m, 10 H, Ph-*H*) ppm.

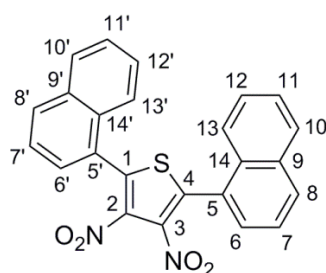
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 128.1 (C-5/C-5'), 129.0 (HC-6+HC-10/HC-6'+HC-10'), 129.2 (HC-10+HC-6/HC-10'+HC-6'), 130.8 (HC-8/HC-8'), 136.8 (C-2+C-3), 140.8 (C-1+C-4) ppm.

MS (EI, DEP, 70 eV): m/z (%) = 250.2 (20) $[\text{M-Ph}]^+$, 326.1 (100) $[\text{M}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3059, 2921, 2852, 1538, 1520, 1501, 1466, 1446, 1393, 1325, 1312, 1261, 1162, 1104, 1078, 1020, 998, 964, 921, 900, 826, 763, 746, 689, 631, 621, 596, 574, 524, 484, 467 cm^{-1} .

HR-MS: Ber.: 326.0361 Da, gef.: 326.0361 Da.

2,5-Di(naphth-1-yl)-3,4-dinitrothiophen (116)



Entsprechend **Protokoll 15.1** wurden 75 mg (0.23 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen in 8 mL Toluol (abs.) gelöst, mit 20 mg (10 mol-%) **56** [21 mg (10 mol-%) **57**, 22 mg (10 mol-%) **55**, 27 mg (10 mol-%) $\text{Pd(PPh}_3)_4$], 178 mg (1.03 mmol) Naphthyl-1-boronsäure, 384 mg (1.81 mmol) K_3PO_4 und 1 mL Wasser für 38 Stunden bei 110 °C erhitzt. Es

^{cxxxv} Die Spektren entsprechen denen der Literatur^[301], dennoch wurden von dem, im Sauren dargestellten 2,5-Di(phenyl)-3,4-dinitrothiophen, alle Spektren inklusive Hochmasse aufgenommen.

resultierten 77 mg (80%) des Thiophens für **56** [76 mg (79%) für **55**, 39 mg (40%) für Pd(PPh₃)₄].

Smp.: 261 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.18–8.19 (m, 2 H, 8-*HC*+8'-*HC*), 8.08–8.11 (m, 2 H, 10-*HC*+10'-*HC*), 8.00–8.02 (m, 2 H, 13-*HC*+13'-*HC*), 7.85 (dd, *J* = 7.2, 1.2 Hz, 2 H, 6-*HC*+6'-*HC*), 7.68–7.70 (m, 2 H, 7-*HC*+7'-*HC*), 7.64–7.68 (m, 4 H, 11-*HC*+11'-*HC*+12-*HC*+12'-*HC*) ppm.

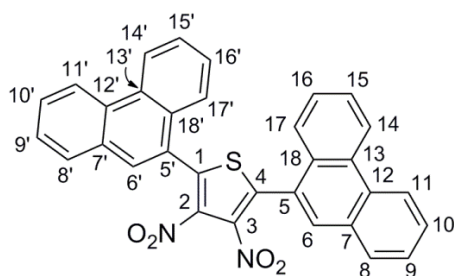
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 124.8 (HC-13/HC-13'), 125.0 (C-5/C-5'), 125.4 (HC-7/HC-7'), 127.0 (HC-11/HC-11'/HC-12/HC-12'), 127.9 (HC-11/HC-11'/HC-12/HC-12'), 128.7 (HC-10/HC-10'), 129.4 (HC-6/HC-6'), 131.2 (C-14/C-14'), 131.3 (HC-8/HC-8'), 133.0 (C-9/C-9'), 137.8 (C-3/C-2), 141.1 (C-1/C-4) ppm.

MS (EI, DEP, 70 eV): *m/z* (%) = 426.3 (100) [M][⊕].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3049, 1551, 1538, 1514, 1501, 1405, 1383, 1341, 1323, 1269, 1243, 1216, 1178, 1144, 1111, 1058, 1023, 974, 957, 942, 915, 900, 867, 797, 772, 741, 708, 635, 593, 544, 463, 429 cm⁻¹.

HR-MS: Ber.: 426.0674 Da, gef.: 426.0674 Da.

3,4-Dinitro-2,5-di(phenanthren-9-yl)thiophen (**118**)



Entsprechend **Protokoll 15.1** wurden 50 mg (0.15 mmol, für **56**) [75 mg (0.23 mmol) für **55** und **75Mischung**] 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen in 8 mL Toluol (abs.) gelöst, mit 13 mg (10 mol-%) **56** [21 mg (10 mol-%) **57**, 22 mg (10 mol-%) **55**, 27 mg (10 mol-%) Pd(PPh₃)₄], 153 mg (0.69 mmol) [201 mg (0.91 mmol) für die anderen Katalysatoren] Phenanthren-1-

boronsäure, 260 mg (1.22 mmol) [384 mg (1.81 mmol) für die anderen Katalysatoren] K_3PO_4 und 2 mL Wasser [für **75**Mischung wurde 1 mL Eisessig hinzugefügt] für 38 Stunden bei 110 °C erhitzt. Es resultierten 14 mg (18%) des Thiophens für **56** [18 mg (15%) für **55**, 25 mg (21%) für **75**Mischung und <1 mg (<1%) für $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$].

Smp.: 313 °C (Zers.).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.68–7.73 (m, 2 H, 16-HC+9-HC), 7.76–7.81 (m, 2 H, 10-HC+15-HC), 7.87 (dd, 1 H, J_1 = 8.1 Hz, J_2 = 0.9 Hz, 17-HC), 7.97 (td, J_1 = 7.9 Hz, J_2 = 0.6 Hz, 8-HC), 8.00 (s, 1 H, 6-HC), 8.75–8.76 (m, 1 H, 11-HC), 8.80–8.82 (m, 14-HC) ppm.

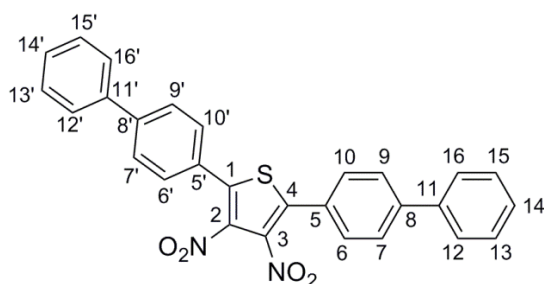
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 122.8 (HC-11+HC-11'), 123.4 (HC-14+HC-14'), 124.1 (C-5+C-5'), 125.3 (HC-17+HC-17'), 127.5 (HC-9+HC-9'), 127.66 (HC-15+HC-15' oder HC-16+HC-16'), 127.70 (HC-16+HC-16' oder HC-15+HC-15'), 128.7 (HC-10+HC-10'), 129.4 (HC-8+HC-8'), 129.8 (C-18+C-18'), 130.4 (C-7+C-7'), 130.6 (C-13+C-13), 131.0 (HC-6+HC-6'), 131.3 (C-12+ C-12'), 138.7 (C-2+C-3), 140.5 (C-1+C-4) ppm.

MS (EI, DEP, 70 eV): m/z (%) = 526.1 (100) $[\text{M}]^{\oplus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3060, 2924, 2853, 2031, 1558, 1541, 1529, 1516, 1493, 1444, 1405, 1379, 1346, 1323, 1248, 1223, 1203, 1152, 1135, 1040, 946, 937, 896, 889, 852, 834, 802, 773, 766, 747, 740, 720, 709, 676, 629, 616, 579, 573, 554, 505, 442, 423, 410 cm^{-1} .

HR-MS: Ber.: 526.0987 Da, gef.: 526.0986 Da.

2,5-Di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-3,4-dinitrothiophen (**119**)



Entsprechend **Protokoll 15.1** wurden 75 mg (0.23 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen in 8 mL Toluol (abs.) gelöst, mit 20 mg (10 mol-%) **56** [27 mg (10 mol-%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und 5 mg

75 (10 mol-%), 27 mg (10 mol-%) $\text{Pd(PPh}_3)_4$, 112 mg (0.57 mmol) 1,1'-Biphenyl-4-boronsäure, 384 mg (1.81 mmol) K_3PO_4 und 2 mL Wasser [für **75**_{Mischung} wurde 1 mL Eisessig hinzugefügt] für 38 Stunden bei 110 °C erhitzt. Es resultierten 75 mg (69%) des Thiophens für **56** [67 mg (62%) für **75**_{Mischung} und <1 mg (<1%) für $\text{Pd(PPh}_3)_4$].

Smp.: 248 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.44–7.40 (m, 2 H, 14-HC+14'-HC), 7.51–7.48 (m, 4 H, 13-HC+13'-HC+15-HC+15'-HC), 7.65–7.61 (m, 8 H, 6-HC+6'-HC+10-HC+10'-HC+12-HC+12'-HC+16-HC+16'-HC), 7.74–7.72 (m, 4 H, 7-HC+7'-HC+9-HC+9'-HC) ppm.

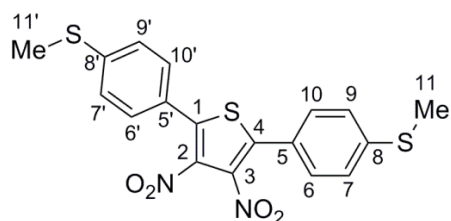
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 126.9 (C-5+C-5'), 127.2 (HC-12+HC-12'+HC-16+HC-16'), 127.9 (HC-7+HC-7'+HC-9+HC-9'), 128.2 (HC-14+HC-14'), 129.0 (HC-13+HC-13'+HC-15+HC-15'), 129.5 (HC-6+HC-6'+HC-10+HC-10'), 136.8 (C-2+C-3), 139.6 (C-11+C-11'), 140.5 (C-8+C-8'), 143.8 (C-1+C-4) ppm.

MS (EI, DEP, 70 eV): m/z (%) = 478.1 (100) $[\text{M}]^{\oplus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3122, 3028, 2962, 2924, 2853, 1599, 1549, 1529, 1514, 1483, 1447, 1398, 1381, 1323, 1259, 1191, 1074, 1017, 919, 902, 866, 796, 762, 729, 698, 662, 623, 575, 557, 504, 487, 408 cm^{-1} .

HR-MS: Ber.: 478.0987 Da, gef.: 478.0987 Da.

2,5-Bis(4-(methylthio)phenyl)-3,4-dinitrothiophen (**120**)



Entsprechend **Protokoll 15.1** wurden 75 mg (0.23 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen in 8 mL Toluol (abs.) gelöst, mit 20 mg (10 mol-%) **56** [27 mg (10 mol-%) $\text{Pd(PPh}_3)_4$ und 5 mg **75** (10 mol-%), 27 mg (10 mol-%) $\text{Pd(PPh}_3)_4$], 95 mg (0.57 mmol) 4-Methylthiophenylboronsäure, 384 mg (1.81 mmol) K_3PO_4 und 2 mL Wasser [für **75**_{Mischung} wurde 1 mL

Eisessig hinzugefügt] für 38 Stunden bei 110 °C erhitzt. Es resultierten 70 mg (74%) des Thiophens für **56** [62 mg (66%) für **75**_{Mischung} und 56 mg (59%) für Pd(PPh₃)₄].

Smp.: 131 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.52 (s, 6 H, 11-*H*₃C+11'-*H*₃C), 7.33–7.28 (m, 4 H, 7-*HC*+7'-*HC*+9-*HC*+9'-*HC*), 7.43–7.40 (m, 4 H, 6-*HC*+6'-*HC*+10-*HC*+10'-*HC*) ppm.

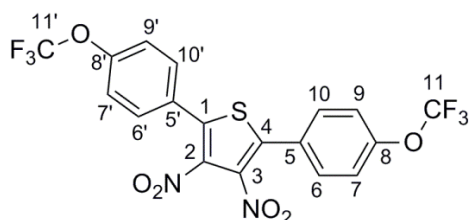
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 15.1 (*H*₃C-11+*H*₃C-11'), 124.2 (*C*-5+*C*-5'), 126.1 (*HC*-7+*HC*-7'+*HC*-9+*HC*-9'), 129.4 (*HC*-6+*HC*-6'+*HC*-10+*HC*-10'), 136.7 (*C*-2+*C*-3), 140.4 (*C*-1+*C*-4), 143.4 (*C*-8+*C*-8') ppm.

MS (EI, DEP, 70 eV): *m/z* (%) = 418.0 (100) [*M*]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3101, 2953, 2919, 2853, 1589, 1537, 1509, 1466, 1403, 1386, 1326, 1199, 1131, 1094, 1040, 1012, 955, 902, 882, 811, 768, 733, 712, 693, 634, 498 cm⁻¹.

HR-MS: Ber.: 418.0116 Da, gef.: 418.0113 Da.

3,4-Dinitro-2,5-bis(4-(trifluormethoxy)phenyl)thiophen (**121**)



Entsprechend **Protokoll 15.1** wurden 75 mg (0.23 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen in 8 mL Toluol (abs.) gelöst, mit 20 mg (10 mol-%) **56** [27 mg (10 mol-%) Pd(PPh₃)₄ und 5 mg **75** (10 mol-%), 27 mg (10 mol-%) Pd(PPh₃)₄], 95 mg (0.57 mmol) 4-Trifluormethoxyphenylboronsäure, 384 mg (1.81 mmol) K₃PO₄ und 2 mL Wasser [für **75**_{Mischung} wurde 1 mL Eisessig hinzugefügt] für 38 Stunden bei 110 °C erhitzt. Es resultierten 94 mg (84%) des Thiophens für **56** [95 mg (85%) für **55**, 92 mg (82%) für **75**_{Mischung} und 34 mg (31%) für Pd(PPh₃)₄].

Smp.: 168 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.37\text{--}7.35$ (m, 4 H, 7-*HC*+7'-*HC*+9-*HC*+9'-*HC*), 7.60–7.56 (m, 4 H, 6-*HC*+6'-*HC*+10-*HC*+10'-*HC*) ppm.

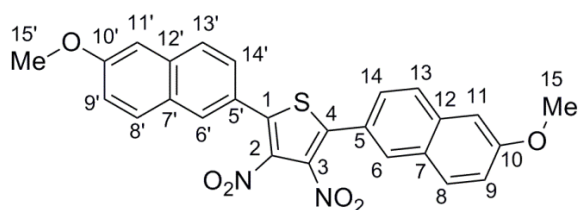
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 120.5$ (q, $J = 257.4$ Hz, $\text{F}_3\text{C-11}+\text{F}_3\text{C-11}'$), 121.5 (HC-7+HC-7'+HC-9+HC-9'), 126.3 (C-5+C-5'), 131.2 (HC-6+HC-6'+HC-10+HC-10'), 137.3 (C-2+C-3), 139.6 (C-1+C-4), 151.2 (C-8+C-8') ppm.

MS (EI, DEP, 70 eV): m/z (%) = 494.0 (100) $[\text{M}]^{\oplus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2923, 2853, 1607, 1584, 1515, 1500, 1423, 1385, 1324, 1295, 1255, 1200, 1151, 1014, 960, 925, 905, 834, 804, 759, 700, 629, 579, 515, 438, 412\text{ cm}^{-1}$.

HR-MS: Ber.: 494.0007 Da, gef.: 494.0008 Da.

2,5-Bis(6-methoxynaphthalin-2-yl)-3,4-dinitrothiophen (122)



Entsprechend **Protokoll 15.1** wurden 75 mg (0.23 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen in 8 mL Toluol (abs.) gelöst, mit 27 mg (10 mol-%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und 5 mg (10 mol-%) **75** [27 mg (10 mol-%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$], 114 mg (0.56 mmol) (6-Methoxynaphthalin-2-yl)boronsäure, 384 mg (1.81 mmol) K_3PO_4 und 2 mL Wasser [für **75**Mischung wurde 1 mL Eisessig hinzugefügt] für 38 Stunden bei 110 °C erhitzt. Es resultierten 45 mg (41%) des Thiophens für **75**Mischung [61 mg (56%) für $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$].

Smp.: 220 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Py-d_5): $\delta = 3.81$ (s, 6 H, 15- H_3C +15'- H_3C), 7.37–7.39 (m, 4 H, 9-*HC*+9'-*HC*+11-*HC*+11'-*HC*), 7.72–7.73 (m, 2 H, 14-*HC*+14'-*HC*), 7.95–7.98 (m, 4 H, 8-*HC*+8'-*HC*+13-*HC*+13'-*HC*), 8.167–8.171 (m, 2 H, 6-*HC*+6'-*HC*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Py-d_5): $\delta = 55.3$ ($\text{H}_3\text{C-15}+\text{H}_3\text{C-15}'$), 106.2 (HC-9+HC-9'), 120.5 (HC-11+HC-11'), 123.4 (C-5+C-5'), 126.2 (HC-14+HC-14'), 128.1 (HC-13+HC-13'), 128.6 (C-

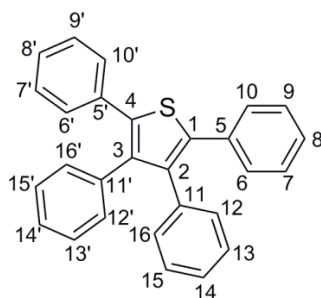
7+C-7'), 129.2 (HC-6+HC-6'), 130.4 (HC-8+HC-8'), 135.9 (C-12+C-12'), 136.7 (C-2+C-3'), 141.6 (C-1+C-4), 159.6 (C-10+C-10') ppm.

MS (EI, DEP, 70 eV): m/z (%) = 486.1 (100) $[M]^{\oplus}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3008, 2938, 2844, 1625, 1603, 1545, 1502, 1477, 1453, 1436, 1414, 1391, 1338, 1312, 1275, 1256, 1202, 1167, 1125, 1026, 966, 929, 883, 860, 817, 802, 782, 754, 703, 664, 552, 518, 492, 472 cm^{-1} .

HR-MS: Ber.: 486.0886 Da, gef.: 486.0883 Da.

Tetraphenylthiophen (127)



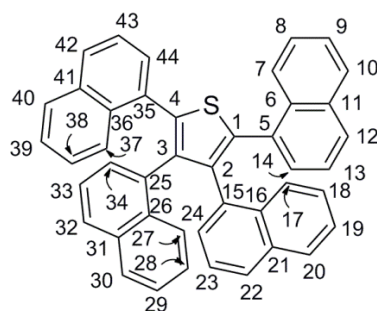
Entsprechend **Protokoll 15.1** wurden 130 mg (0.43 mmol) Perbromthiophen in 8 mL Toluol (abs.) gelöst, mit 38 mg (10 mol-%) **56** [30 mg (10 mol-%) **57**], 200 mg Phenylboronsäure, 560 mg K_3PO_4 und 2 mL Wasser für 22 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es resultierten 94 mg (55%) für **56** [85 mg (50%) für **57**].^{cxxxvi}

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 6.95–6.97 (m, 4 H, 6-HC+10-HC/6'-HC+10'-HC), 7.08–7.14 (m, 6 H, 7-HC+8-HC+9-HC/7'-HC+8'-HC+9'-HC), 7.17–7.15 (m, 10 H, 12-HC+13-HC+14-HC+15-HC+16-HC/12'-HC+13'-HC+14'-HC+15'-HC+16'-HC) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 126.6 (HC-8/HC-8'), 127.2 (HC-14/HC-14'), 127.9 (HC-7+HC-9/HC-7'+HC-9'), 128.3 (HC-13+HC-15/HC-13'+HC-15'), 129.2 (HC-12+HC-16/HC-12'+HC-16'), 130.9 (HC-6+HC-10/HC-6'+HC-10'), 134.3 (C-11/C-11'), 136.5 (C-5/C-5'), 138.6 (C-2+C-3), 139.5 (C-1+C-4) ppm.

MS (EI, DEP, 70 eV): m/z (%) = 388.1 (100) $[M]^{\oplus}$.

^{cxxxvi} Die Spektren entsprechen der Literatur^[252].

Tetranaphthylthiophen (128)

Entsprechend **Protokoll 15.1** wurden 75 mg (0.19 mmol) Perbromthiophen in 8 mL Toluol (abs.) gelöst, mit 16 mg (10 mol-%) **56** [19 mg (10 mol-%) **55**], 161 mg (0.94 mmol) 1-Naphthylboronsäure, 319 mg (1.5 mmol) K_3PO_4 und 2 mL Wasser für 22 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es resultierten 59 mg (53%) für **56** [66 mg (60%) für **57**].

Smp.: 230 °C (Zers.).

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.84–6.81 (m, 1 H, 23-*HC*), 6.89–6.86 (m, 1 H, 28-*HC*), 7.00–6.98 (m, 1 H, 33-*HC*), 7.04–7.01 (m, 1 H, 19-*HC*), 7.10–7.09 (m, 1 H, 24-*HC*), 7.21–7.18 (m, 3 H, 43-*HC*+29-*HC*+13-*HC*), 7.24–7.22 (m, 1 H, 34-*HC*), 7.39–7.26 (m, 2 H, 18-*HC*+22-*HC*), 7.33–7.31 (m, 1 H, 32-*HC*), 7.41–7.37 (m, 4 H, 9-*HC*+30-*HC*+39-*HC*+42-*HC*), 7.48–7.44 (m, 4 H, 8-*HC*+14-*HC*+20-*HC*+38-*HC*), 7.64–7.61 (m, 2 H, 10-*HC*+40-*HC*), 7.73–7.70 (m, 2 H, 12-*HC*+44-*HC*), 7.95–7.93 (m, 1 H, 17-*HC*), 8.06–8.05 (m, 1 H, 27-*HC*), 8.39–8.37 (m, 2 H, 7-*HC*+37-*HC*) ppm.

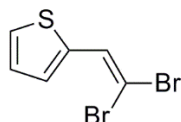
^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 124.4 (HC-33), 124.5 (HC-23), 124.8 (HC-28), 124.9 (HC-13), 128.9 (HC-19+HC-43), 125.0 (HC-29), 125.1 (HC-18), 125.6 (HC-39 oder HC-9), 125.7 (HC-9 oder HC-39), 125.9 (HC-42), 126.0 (HC-14), 126.2 (HC-37 oder HC-7), 126.2 (HC-7 oder HC-37), 126.3 (HC-17), 126.5 (HC-27), 127.1 (HC-32), 127.1 (HC-22), 127.5 (HC-30), 127.7 (HC-20), 128.0 (HC-12+HC-44), 128.3 (HC-40 oder HC-10), 128.4 (HC-10 oder HC-40), 128.6 (HC-24), 129.0 (HC-34), 129.3 (HC-8), 129.3 (HC-38), 131.6 (C-11), 131.8 (C-41), 131.9 (C-26), 132.4 (C-16), 132.5 (C-6), 132.8 (C-36), 132.9 (C-31), 132.9 (C-21), 133.4 (C-35 oder C-5), 133.5 (C-5 oder C-35), 134.1 (C-15), 134.2 (C-25), 138.5 (C-4), 138.7 (C-1), 140.3 (C-3), 140.6 (C-2) ppm.

MS (EI, DEP, 70 eV): m/z (%) = 588.4 (100) $[M]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3045, 2962, 1591, 1504, 1387, 1333, 1259, 1085, 1012, 863, 791, 768, 700, 616, 547, 482, 426 cm^{-1} .

HR-MS: Ber.: 588.1912 Da, gef.: 588.1909 Da.

2-(2,2-Dibromvinyl)thiophen (137)

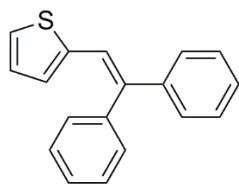


Zu einer Lösung, bestehend aus 3.7 g (11.2 mmol) Tetrabromkohlenstoff in 25 mL Dichlormethan (abs.) wurden unter Eiskühlung bei etwa 5 °C und gutem Rühren 5.85 g (22.3 mmol) Triphenylphosphin langsam zugegeben und 5 Minuten in der Kälte gerührt. Nun wurden 1.05 g (0.86 mL, 8.9 mmol) Thiophen-2-carbaldehyd langsam zugetropft. Nach weiteren 30 Minuten unter gutem Rühren wurde Wasser zugegeben und erschöpfend mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch mit Dichlormethan und lieferte das 2-(2,2-Dibromvinyl)thiophen mit einer Ausbeute von 2.50 g (99%).^{cxxxvii}

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.02–7.04 (m, 1 H), 7.24–7.25 (m, 1 H), 7.38–7.39 (m, 1 H), 7.65 (s, 1 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 87.0 (o), 126.5 (+), 127.2 (+), 130.1 (+), 130.9 (+), 138.1 (o) ppm.

^{cxxxvii} Die Spektren entsprechen denen der Literatur^[272].

2-(2,2-Diphenylvinyl)thiophen (138)

Entsprechend **Protokoll 15.1** wurden 75 mg (0.28 mmol) 2-(2,2-Dibromvinyl)thiophen (**137**) in 8 mL Toluol (abs.) gelöst, mit 24 mg (10 mol-%) **56** [28 mg (10 mol-%) **55**], 102 mg (0.84 mmol) Phenylboronsäure, 297 mg (1.40 mmol) K₃PO₄ und 2 mL Wasser für 24 Stunden bei 100 °C erhitzt. Es resultierten 58 mg (79%) für **56** [55 mg (75%) für **55**].^{cxxxviii}

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.85–6.87 (m, 1 H), 6.91–6.92 (m, 1 H), 7.02–7.03 (m, 1 H), 7.23–7.34 (m, 8 H), 7.44–7.49 (m, 3 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 120.9 (+), 126.2 (+), 126.3 (+), 126.8 (+), 127.4 (+), 128.1 (+), 128.4 (+), 129.0 (+), 129.4 (+), 130.4 (+), 139.5 (o), 139.8 (o), 141.4 (o), 141.8 (o) ppm.

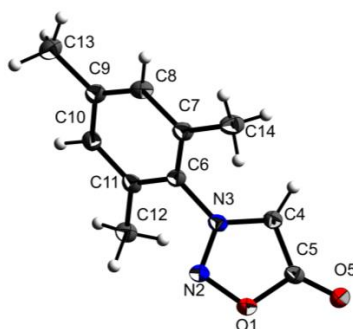
MS (EI, DEP, 70 eV): m/z (%) = 185.1 (18) [M-Ph][⊕], 262.2(100) [M][⊕].

HR-MS: Ber.: 262.0816 Da, gef.: 262.0818 Da.

^{cxxxviii} Die Verbindung wurde bereits durch MAURILLO *et al.* beschrieben^[273].

17 Röntgenstrukturdaten

17.1 *N*-Mesitylsydnon (13)



Kristalldaten, Messbedingungen und Verfeinerung

Empirical formula	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (no.2)
Unit cell dimensions	a = 7.423(1) Å, α = 118.77(1) ° b = 8.934(2) Å, β = 97.71(1) ° c = 9.001(2) Å, γ = 93.62(1) °
Volume	512.87(18) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.322 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.093 mm ⁻¹
F(000)	216
Crystal size	0.24 x 0.18 x 0.06 mm
Theta range for data collection	3.55 ° to 27.48 °
Limiting indices	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 11
Reflections collected / unique	11031 / 2343 [R(int) = 0.0569]
Completeness to theta	27.48 99.4%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9970 and 0.6859
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2343 / 0 / 139
Goodness-of-fit on F ²	1.075
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0494, wR2 = 0.1303
R indices (all data)	R1 = 0.0579, wR2 = 0.1376
Largest diff. peak and hole	0.375 and -0.229 e.Å ⁻³

Tabelle 22: Daten zu *N*-Mesitylsydnon.

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivaltenisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
O(1)	993(1)	-243(1)	1491(1)	25(1)
N(2)	728(2)	1458(2)	2345(2)	24(1)
N(3)	2162(2)	2284(2)	2196(1)	21(1)
C(4)	3339(2)	1282(2)	1311(2)	22(1)
C(5)	2629(2)	-421(2)	812(2)	22(1)
O(5)	3088(1)	-1844(1)	30(1)	27(1)
C(6)	2341(2)	4156(2)	3063(2)	21(1)
C(7)	2363(2)	4974(2)	2075(2)	24(1)
C(8)	2504(2)	6770(2)	2957(2)	25(1)
C(9)	2607(2)	7713(2)	4733(2)	25(1)
C(10)	2609(2)	6829(2)	5656(2)	23(1)
C(11)	2492(2)	5046(2)	4860(2)	21(1)
C(12)	2561(2)	4161(2)	5928(2)	26(1)
C(13)	2706(2)	9650(2)	5657(2)	33(1)
C(14)	2255(2)	4013(2)	147(2)	31(1)
H(4)	4436	1651	1068	27
H(8)	2531	7367	2324	30
H(10)	2692	7469	6871	28
H(12A)	2986	5020	7148	39
H(12B)	3411	3310	5557	39
H(12C)	1331	3577	5772	39
H(13A)	1592	9967	6139	50
H(13B)	2805	10068	4840	50
H(13C)	3785	10173	6591	50
H(14A)	1966	4779	-319	47
H(14B)	1291	3008	-382	47
H(14C)	3439	3627	-111	47

Tabelle 23: Atomkoordinaten zu *N*-Mesitylsydnon.

Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]						
	<i>U</i> ¹¹	<i>U</i> ²²	<i>U</i> ³³	<i>U</i> ²³	<i>U</i> ¹³	<i>U</i> ¹²
O(1)	24(1)	21(1)	28(1)	10(1)	8(1)	-1(1)
N(2)	21(1)	20(1)	28(1)	10(1)	7(1)	-1(1)
N(3)	18(1)	22(1)	21(1)	10(1)	3(1)	-1(1)
C(4)	20(1)	22(1)	23(1)	10(1)	5(1)	1(1)
C(5)	21(1)	25(1)	20(1)	11(1)	4(1)	1(1)
O(5)	31(1)	21(1)	29(1)	11(1)	10(1)	4(1)
C(6)	18(1)	19(1)	23(1)	9(1)	3(1)	0(1)

Fortsetzung Tabelle 24						
C(7)	21(1)	24(1)	24(1)	12(1)	3(1)	-1(1)
C(8)	24(1)	25(1)	29(1)	16(1)	3(1)	-1(1)
C(9)	18(1)	23(1)	30(1)	11(1)	3(1)	0(1)
C(10)	18(1)	24(1)	22(1)	8(1)	3(1)	1(1)
C(11)	15(1)	26(1)	23(1)	12(1)	3(1)	1(1)
C(12)	26(1)	27(1)	24(1)	13(1)	3(1)	1(1)
C(13)	36(1)	23(1)	37(1)	12(1)	7(1)	2(1)
C(14)	41(1)	27(1)	24(1)	13(1)	3(1)	-3(1)

Tabelle 24: Auslenkungsparameter zu *N*-Mesitylsydnon.

Bindungslängen [Å]			
O(1)-N(2)	1.3761(15)	C(9)-C(10)	1.395(2)
O(1)-C(5)	1.4151(17)	C(9)-C(13)	1.508(2)
N(2)-N(3)	1.3150(16)	C(10)-C(11)	1.3874(19)
N(3)-C(4)	1.3412(17)	C(10)-H(10)	0.9500
N(3)-C(6)	1.4527(17)	C(11)-C(12)	1.5090(19)
C(4)-C(5)	1.4041(19)	C(12)-H(12A)	0.9800
C(4)-H(4)	0.9500	C(12)-H(12B)	0.9800
C(5)-O(5)	1.2190(17)	C(12)-H(12C)	0.9800
C(6)-C(7)	1.3980(19)	C(13)-H(13A)	0.9800
C(6)-C(11)	1.4006(19)	C(13)-H(13B)	0.9800
C(7)-C(8)	1.395(2)	C(13)-H(13C)	0.9800
C(7)-C(14)	1.509(2)	C(14)-H(14A)	0.9800
C(8)-C(9)	1.391(2)	C(14)-H(14B)	0.9800
C(8)-H(8)	0.9500	C(14)-H(14C)	0.9800

Tabelle 25: Bindungslängen zu *N*-Mesitylsydnon.

Bindungswinkel [°]			
N(2)-O(1)-C(5)	111.18(10)	C(11)-C(10)-H(10)	118.9
N(3)-N(2)-O(1)	103.69(10)	C(9)-C(10)-H(10)	118.9
N(2)-N(3)-C(4)	115.17(12)	C(10)-C(11)-C(6)	116.80(12)
N(2)-N(3)-C(6)	117.21(11)	C(10)-C(11)-C(12)	120.02(12)
C(4)-N(3)-C(6)	127.55(11)	C(6)-C(11)-C(12)	123.17(12)
N(3)-C(4)-C(5)	106.43(12)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5
N(3)-C(4)-H(4)	126.8	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
C(5)-C(4)-H(4)	126.8	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5

Fortsetzung Tabelle 26			
O(5)-C(5)-C(4)	136.51(13)	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5
O(5)-C(5)-O(1)	119.95(12)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(4)-C(5)-O(1)	103.53(11)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(7)-C(6)-C(11)	123.45(13)	C(9)-C(13)-H(13A)	109.5
C(7)-C(6)-N(3)	118.79(12)	C(9)-C(13)-H(13B)	109.5
C(11)-C(6)-N(3)	117.76(12)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(8)-C(7)-C(6)	116.87(13)	C(9)-C(13)-H(13C)	109.5
C(8)-C(7)-C(14)	119.88(13)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(6)-C(7)-C(14)	123.25(13)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(9)-C(8)-C(7)	121.99(13)	C(7)-C(14)-H(14A)	109.5
C(9)-C(8)-H(8)	119.0	C(7)-C(14)-H(14B)	109.5
C(7)-C(8)-H(8)	119.0	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(8)-C(9)-C(10)	118.62(13)	C(7)-C(14)-H(14C)	109.5
C(8)-C(9)-C(13)	121.24(13)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(10)-C(9)-C(13)	120.14(13)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(11)-C(10)-C(9)	122.22(13)		

Tabelle 26: Bindungswinkel zu *N*-Mesitylsydnon.

Torsionswinkel [°]			
C(5)-O(1)-N(2)-N(3)	-0.34(14)	C(11)-C(6)-C(7)-C(14)	178.15(13)
O(1)-N(2)-N(3)-C(4)	0.55(15)	N(3)-C(6)-C(7)-C(14)	-1.5(2)
O(1)-N(2)-N(3)-C(6)	-176.65(10)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.4(2)
N(2)-N(3)-C(4)-C(5)	-0.54(16)	C(14)-C(7)-C(8)-C(9)	179.98(13)
C(6)-N(3)-C(4)-C(5)	176.32(12)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	1.4(2)
N(3)-C(4)-C(5)-O(5)	-178.66(16)	C(7)-C(8)-C(9)-C(13)	-178.26(13)
N(3)-C(4)-C(5)-O(1)	0.28(14)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.7(2)
N(2)-O(1)-C(5)-O(5)	179.20(12)	C(13)-C(9)-C(10)-C(11)	179.01(13)
N(2)-O(1)-C(5)-C(4)	0.04(14)	C(9)-C(10)-C(11)-C(6)	-1.0(2)
N(2)-N(3)-C(6)-C(7)	-119.78(14)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	178.01(12)
C(4)-N(3)-C(6)-C(7)	63.41(18)	C(7)-C(6)-C(11)-C(10)	2.1(2)
N(2)-N(3)-C(6)-	60.57(16)	N(3)-C(6)-C(11)-C(10)	-178.22(11)
C(4)-N(3)-C(6)-	-116.24(15)	C(7)-C(6)-C(11)-C(12)	-176.87(13)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.5(2)	N(3)-C(6)-C(11)-C(12)	2.77(19)
N(3)-C(6)-C(7)-C(8)	178.91(11)		

Tabelle 27: Torsionswinkel zu *N*-Mesitylsydnon.

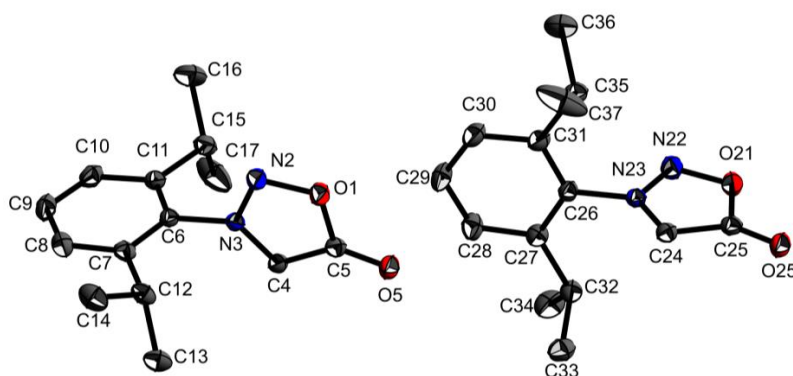
Wasserstoffbrücken [Å und °]				
D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(DHA)
C(4)-H(4)···O(5) #1	0.95	2.24	3.1652(17)	165.8
C(8)-H(8)···O(5) #2	0.95	2.55	3.4696(19)	161.8
C(10)-H(10)···O(5) #3	0.95	2.57	3.480(2)	159.8
C(14)-H(14B)···O(1) #4	0.98	2.57	3.546(2)	172.0

Tabelle 28: Wasserstoffbrücken.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

(#1) -x+1,-y,-z (#2) x,y+1,z (#3) x,y+1,z+1 (#4) -x,-y,-z

17.2 N-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon (14)



Kristalldaten	
$C_{14}H_{18}N_2O_2$	$F(000) = 1056$
$M_r = 246.30$	$D_x = 1.229 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$ (no. 14)	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$
$a = 13.7977 (17) \text{ Å}$	Cell parameters from 9815
$b = 14.6758 (18) \text{ Å}$	$\theta = 2.5\text{--}27.5^\circ$
$c = 13.8299 (18) \text{ Å}$	$\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 108.067 (4)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 2662.4 (6) \text{ Å}^3$	Blocks, colourless
$Z = 8$	$0.50 \times 0.40 \times 0.30 \text{ mm}$

Tabelle 29: Kristalldaten zu N-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon.

Datenakquise	
Bruker D8 Venture diffractometer with Photon100 detector	5345 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: I μ S microfocus	$R_{\text{int}} = 0.025$
rotation in ϕ , 0.5°, shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.1^\circ$
Absorption correction: multi-scan	$h = -17 \rightarrow 17$
$T_{\text{min}} = 0.918$, $T_{\text{max}} = 0.977$	$k = -19 \rightarrow 19$
54890 measured reflections	$l = -17 \rightarrow 18$
6113 independent reflections	

Tabelle 30: Datenakquise zu *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon.

Verfeinerung	
Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.038$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.101$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0461P)^2 + 1.0233P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.03$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
6113 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.27 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
334 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.22 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kF_c[1 + 0.001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.0105 (8)

Tabelle 31: *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon.

Details zur Rechnung

Data collection: *APEX2*; cell refinement: *SAINT*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[302].

Spezielle Details

Experimental. dx = 40 mm, 0.5 deg., 3+1 runs, 1428 frames, 10 sec./frame

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivaltenisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2]				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.24905 (6)	0.56445 (5)	0.45398 (7)	0.02719 (19)
N2	0.18984 (7)	0.49258 (6)	0.40420 (8)	0.0260 (2)
N3	0.25632 (6)	0.43480 (6)	0.38963 (6)	0.01783 (18)
C4	0.35387 (8)	0.46172 (7)	0.42421 (8)	0.0194 (2)
H4	0.4117	0.4290	0.4198	0.023*
C5	0.35369 (8)	0.54804 (7)	0.46840 (8)	0.0207 (2)
O5	0.41717 (6)	0.60421 (5)	0.51096 (6)	0.02718 (19)
C6	0.21742 (7)	0.35120 (7)	0.33468 (8)	0.0187 (2)
C7	0.20760 (8)	0.27471 (7)	0.39103 (8)	0.0210 (2)
C8	0.16787 (9)	0.19717 (8)	0.33471 (9)	0.0267 (2)
H8	0.1588	0.1434	0.3691	0.032*
C9	0.14130 (9)	0.19682 (8)	0.22940 (9)	0.0284 (3)
H9	0.1140	0.1430	0.1929	0.034*
C10	0.15396 (9)	0.27346 (8)	0.17684 (9)	0.0267 (2)
H10	0.1365	0.2715	0.1048	0.032*
C11	0.19221 (8)	0.35399 (7)	0.22853 (8)	0.0214 (2)
C12	0.24170 (9)	0.27427 (8)	0.50668 (8)	0.0240 (2)
H12	0.2341	0.3376	0.5301	0.029*
C13	0.35491 (9)	0.24776 (9)	0.54917 (9)	0.0294 (3)
H13A	0.3762	0.2492	0.6237	0.044*
H13B	0.3961	0.2910	0.5246	0.044*
H13C	0.3646	0.1862	0.5263	0.044*
C14	0.17839 (10)	0.21071 (9)	0.55071 (10)	0.0334 (3)
H14A	0.1943	0.2221	0.6238	0.050*
H14B	0.1945	0.1473	0.5397	0.050*
H14C	0.1057	0.2220	0.5168	0.050*
C15	0.20551 (9)	0.43877 (8)	0.17068 (8)	0.0246 (2)
H15	0.2239	0.4903	0.2204	0.030*
C16	0.10713 (11)	0.46434 (11)	0.08883 (11)	0.0444 (4)

Fortsetzung Tabelle 32

H16A	0.0523	0.4712	0.1195	0.067*
H16B	0.0890	0.4164	0.0370	0.067*
H16C	0.1167	0.5220	0.0572	0.067*
C17	0.29208 (13)	0.42691 (11)	0.12595 (15)	0.0527 (4)
H17A	0.2996	0.4826	0.0898	0.079*
H17B	0.2771	0.3755	0.0784	0.079*
H17C	0.3555	0.4149	0.1807	0.079*
O21	0.44276 (6)	1.11051 (5)	0.76854 (6)	0.02674 (19)
N22	0.39103 (8)	1.04218 (7)	0.70473 (7)	0.0266 (2)
N23	0.37997 (6)	0.97907 (6)	0.76737 (7)	0.01897 (18)
C24	0.41894 (8)	0.99864 (7)	0.86643 (8)	0.0204 (2)
H24	0.4173	0.9612	0.9220	0.024*
C25	0.46275 (8)	1.08582 (8)	0.87174 (8)	0.0210 (2)
O25	0.50795 (6)	1.13762 (6)	0.93890 (6)	0.02719 (19)
C26	0.32881 (8)	0.89563 (7)	0.72294 (8)	0.0206 (2)
C27	0.38960 (8)	0.82453 (8)	0.70792 (8)	0.0218 (2)
C28	0.33848 (9)	0.74629 (8)	0.66173 (9)	0.0275 (2)
H28	0.3764	0.6962	0.6488	0.033*
C29	0.23324 (9)	0.74053 (9)	0.63441 (9)	0.0305 (3)
H29	0.1999	0.6868	0.6026	0.037*
C30	0.17603 (9)	0.81198 (9)	0.65286 (9)	0.0298 (3)
H30	0.1041	0.8060	0.6353	0.036*
C31	0.22264 (8)	0.89276 (8)	0.69689 (8)	0.0250 (2)
C32	0.50536 (8)	0.82992 (8)	0.74306 (9)	0.0235 (2)
H32	0.5251	0.8957	0.7524	0.028*
C33	0.54870 (9)	0.78229 (9)	0.84582 (9)	0.0306 (3)
H33A	0.6233	0.7854	0.8675	0.046*
H33B	0.5272	0.7183	0.8394	0.046*
H33C	0.5234	0.8125	0.8964	0.046*
C34	0.55089 (10)	0.78973 (10)	0.66471 (10)	0.0348 (3)
H34A	0.6246	0.8006	0.6866	0.052*
H34B	0.5195	0.8188	0.5986	0.052*
H34C	0.5377	0.7240	0.6587	0.052*
C35	0.16043 (9)	0.97321 (9)	0.71353 (9)	0.0289 (3)
H35	0.2067	1.0272	0.7328	0.035*
C36	0.07525 (10)	0.99653 (10)	0.61726 (10)	0.0383 (3)
H36A	0.1036	1.0051	0.5611	0.057*
H36B	0.0416	1.0528	0.6278	0.057*
H36C	0.0255	0.9467	0.6007	0.057*

Fortsetzung Tabelle 32				
C37	0.11581 (17)	0.95502 (14)	0.79902 (12)	0.0656 (6)
H37A	0.1711	0.9440	0.8623	0.098*
H37B	0.0715	0.9013	0.7824	0.098*
H37C	0.0760	1.0080	0.8076	0.098*

Tabelle 32: Atomkoordinaten zu *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon.

Atomare Auslenkungsparameter [\AA^2]						
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0210 (4)	0.0209 (4)	0.0380 (5)	0.0012 (3)	0.0067 (3)	-0.0094 (3)
N2	0.0192 (4)	0.0203 (5)	0.0363 (5)	0.0013 (4)	0.0054 (4)	-0.0067 (4)
N3	0.0176 (4)	0.0171 (4)	0.0178 (4)	0.0023 (3)	0.0041 (3)	0.0003 (3)
C4	0.0175 (5)	0.0207 (5)	0.0190 (5)	0.0009 (4)	0.0040 (4)	-0.0012 (4)
C5	0.0198 (5)	0.0221 (5)	0.0189 (5)	0.0017 (4)	0.0042 (4)	-0.0001 (4)
O5	0.0251 (4)	0.0244 (4)	0.0289 (4)	-0.0035 (3)	0.0037 (3)	-0.0068 (3)
C6	0.0154 (4)	0.0174 (5)	0.0216 (5)	0.0009 (4)	0.0032 (4)	-0.0027 (4)
C7	0.0198 (5)	0.0200 (5)	0.0242 (5)	0.0029 (4)	0.0081 (4)	-0.0003 (4)
C8	0.0293 (6)	0.0199 (5)	0.0335 (6)	-0.0017 (4)	0.0135 (5)	-0.0011 (4)
C9	0.0276 (6)	0.0245 (6)	0.0326 (6)	-0.0053 (5)	0.0086 (5)	-0.0098 (5)
C10	0.0247 (5)	0.0306 (6)	0.0217 (5)	-0.0012 (5)	0.0026 (4)	-0.0056 (4)
C11	0.0183 (5)	0.0219 (5)	0.0216 (5)	0.0023 (4)	0.0027 (4)	0.0001 (4)
C12	0.0296 (6)	0.0219 (5)	0.0224 (5)	0.0049 (4)	0.0109 (4)	0.0020 (4)
C13	0.0313 (6)	0.0324 (6)	0.0236 (5)	0.0060 (5)	0.0074 (5)	0.0057 (5)
C14	0.0387 (7)	0.0329 (7)	0.0343 (6)	0.0050 (5)	0.0196 (5)	0.0085 (5)
C15	0.0281 (6)	0.0225 (5)	0.0211 (5)	0.0040 (4)	0.0045 (4)	0.0024 (4)
C16	0.0394 (8)	0.0451 (8)	0.0388 (7)	0.0076 (6)	-0.0025 (6)	0.0145 (6)
C17	0.0544 (9)	0.0355 (8)	0.0851 (12)	0.0116 (7)	0.0461 (9)	0.0207 (8)
O21	0.0327 (4)	0.0212 (4)	0.0242 (4)	-0.0045 (3)	0.0058 (3)	0.0002 (3)
N22	0.0325 (5)	0.0229 (5)	0.0217 (5)	-0.0028 (4)	0.0047 (4)	0.0001 (4)
N23	0.0161 (4)	0.0194 (4)	0.0202 (4)	0.0017 (3)	0.0039 (3)	-0.0008 (3)
C24	0.0191 (5)	0.0219 (5)	0.0192 (5)	0.0003 (4)	0.0046 (4)	-0.0010 (4)
C25	0.0170 (5)	0.0225 (5)	0.0230 (5)	0.0021 (4)	0.0055 (4)	-0.0001 (4)
O25	0.0267 (4)	0.0249 (4)	0.0277 (4)	-0.0046 (3)	0.0051 (3)	-0.0064 (3)
C26	0.0201 (5)	0.0210 (5)	0.0193 (5)	-0.0015 (4)	0.0039 (4)	-0.0032 (4)
C27	0.0205 (5)	0.0238 (5)	0.0217 (5)	-0.0007 (4)	0.0075 (4)	-0.0025 (4)

Fortsetzung Tabelle 33						
C28	0.0283 (6)	0.0254 (6)	0.0313 (6)	-0.0016 (5)	0.0128 (5)	-0.0083 (5)
C29	0.0301 (6)	0.0287 (6)	0.0324 (6)	-0.0089 (5)	0.0092 (5)	-0.0117 (5)
C30	0.0193 (5)	0.0344 (6)	0.0328 (6)	-0.0039 (5)	0.0039 (5)	-0.0082 (5)
C31	0.0199 (5)	0.0280 (6)	0.0247 (5)	0.0013 (4)	0.0033 (4)	-0.0040 (4)
C32	0.0197 (5)	0.0225 (5)	0.0302 (6)	0.0000 (4)	0.0103 (4)	-0.0045 (4)
C33	0.0239 (5)	0.0350 (7)	0.0319 (6)	0.0034 (5)	0.0073 (5)	-0.0006 (5)
C34	0.0271 (6)	0.0455 (8)	0.0366 (7)	0.0018 (5)	0.0167 (5)	-0.0077 (6)
C35	0.0193 (5)	0.0297 (6)	0.0340 (6)	0.0036 (5)	0.0028 (5)	-0.0047 (5)
C36	0.0346 (7)	0.0434 (8)	0.0340 (7)	0.0089 (6)	0.0067 (5)	0.0083 (6)
C37	0.0993 (14)	0.0702 (12)	0.0393 (8)	0.0559 (11)	0.0389 (9)	0.0186 (8)

Tabelle 33: Auslenkungsparameter zu *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon.

Bindungslängen [Å]			
O1-N2	1.3802 (12)	O21-N22	1.3796 (12)
O1-C5	1.4156 (13)	O21-C25	1.4143 (13)
N2-N3	1.3099 (13)	N22-N23	1.3090 (13)
N3-C4	1.3406 (13)	N23-C24	1.3385 (13)
N3-C6	1.4553 (13)	N23-C26	1.4513 (13)
C4-C5	1.4069 (15)	C24-C25	1.4073 (15)
C4-H4	0.9500	C24-H24	0.9500
C5-O5	1.2138 (13)	C25-O25	1.2124 (13)
C6-C7	1.3969 (15)	C26-C27	1.3941 (15)
C6-C11	1.4004 (15)	C26-C31	1.3965 (15)
C7-C8	1.3919 (16)	C27-C28	1.3945 (16)
C7-C12	1.5208 (15)	C27-C32	1.5205 (15)
C8-C9	1.3871 (17)	C28-C29	1.3850 (17)
C8-H8	0.9500	C28-H28	0.9500
C9-C10	1.3795 (17)	C29-C30	1.3830 (18)
C9-H9	0.9500	C29-H29	0.9500
C10-C11	1.3972 (16)	C30-C31	1.3953 (16)
C10-H10	0.9500	C30-H30	0.9500
C11-C15	1.5209 (15)	C31-C35	1.5187 (16)
C12-C14	1.5277 (16)	C32-C33	1.5292 (17)
C12-C13	1.5387 (16)	C32-C34	1.5294 (16)
C12-H12	1.0000	C32-H32	1.0000
C13-H13A	0.9800	C33-H33A	0.9800
C13-H13B	0.9800	C33-H33B	0.9800

Fortsetzung Tabelle 34			
C13-H13C	0.9800	C33-H33C	0.9800
C14-H14A	0.9800	C34-H34A	0.9800
C14-H14B	0.9800	C34-H34B	0.9800
C14-H14C	0.9800	C34-H34C	0.9800
C15-C17	1.5160 (18)	C35-C37	1.516 (2)
C15-C16	1.5204 (17)	C35-C36	1.5167 (17)
C15-H15	1.0000	C35-H35	1.0000
C16-H16A	0.9800	C36-H36A	0.9800
C16-H16B	0.9800	C36-H36B	0.9800
C16-H16C	0.9800	C36-H36C	0.9800
C17-H17A	0.9800	C37-H37A	0.9800
C17-H17B	0.9800	C37-H37B	0.9800
C17-H17C	0.9800	C37-H37C	0.9800

Tabelle 34: Bindungslängen zu *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon.

Bindungswinkel [°]			
N2-O1-C5	111.12 (8)	N22-O21-C25	111.07 (8)
N3-N2-O1	103.71 (8)	N23-N22-O21	103.56 (8)
N2-N3-C4	115.33 (9)	N22-N23-C24	115.68 (9)
N2-N3-C6	117.62 (8)	N22-N23-C26	117.26 (9)
C4-N3-C6	126.99 (9)	C24-N23-C26	127.06 (9)
N3-C4-C5	106.47 (9)	N23-C24-C25	106.15 (9)
N3-C4-H4	126.8	N23-C24-H24	126.9
C5-C4-H4	126.8	C25-C24-H24	126.9
O5-C5-C4	136.38 (10)	O25-C25-C24	136.10 (11)
O5-C5-O1	120.25 (10)	O25-C25-O21	120.36 (10)
C4-C5-O1	103.36 (9)	C24-C25-O21	103.54 (9)
C7-C6-C11	124.94 (10)	C27-C26-C31	124.78 (10)
C7-C6-N3	118.04 (9)	C27-C26-N23	117.29 (9)
C11-C6-N3	117.02 (9)	C31-C26-N23	117.92 (9)
C8-C7-C6	115.74 (10)	C26-C27-C28	116.25 (10)
C8-C7-C12	121.66 (10)	C26-C27-C32	122.30 (10)
C6-C7-C12	122.56 (10)	C28-C27-C32	121.41 (10)
C9-C8-C7	121.37 (11)	C29-C28-C27	120.92 (11)
C9-C8-H8	119.3	C29-C28-H28	119.5
C7-C8-H8	119.3	C27-C28-H28	119.5
C10-C9-C8	120.99 (11)	C30-C29-C28	120.89 (11)

Fortsetzung Tabelle 35

C10-C9-H9	119.5	C30-C29-H29	119.6
C8-C9-H9	119.5	C28-C29-H29	119.6
C9-C10-C11	120.63 (10)	C29-C30-C31	120.83 (11)
C9-C10-H10	119.7	C29-C30-H30	119.6
C11-C10-H10	119.7	C31-C30-H30	119.6
C10-C11-C6	116.32 (10)	C30-C31-C26	116.29 (10)
C10-C11-C15	120.72 (10)	C30-C31-C35	121.40 (10)
C6-C11-C15	122.96 (10)	C26-C31-C35	122.30 (10)
C7-C12-C14	113.15 (10)	C27-C32-C33	110.03 (9)
C7-C12-C13	110.43 (9)	C27-C32-C34	112.02 (9)
C14-C12-C13	109.36 (10)	C33-C32-C34	110.73 (10)
C7-C12-H12	107.9	C27-C32-H32	108.0
C14-C12-H12	107.9	C33-C32-H32	108.0
C13-C12-H12	107.9	C34-C32-H32	108.0
C12-C13-H13A	109.5	C32-C33-H33A	109.5
C12-C13-H13B	109.5	C32-C33-H33B	109.5
H13A-C13-H13B	109.5	H33A-C33-H33B	109.5
C12-C13-H13C	109.5	C32-C33-H33C	109.5
H13A-C13-H13C	109.5	H33A-C33-H33C	109.5
H13B-C13-H13C	109.5	H33B-C33-H33C	109.5
C12-C14-H14A	109.5	C32-C34-H34A	109.5
C12-C14-H14B	109.5	C32-C34-H34B	109.5
H14A-C14-H14B	109.5	H34A-C34-H34B	109.5
C12-C14-H14C	109.5	C32-C34-H34C	109.5
H14A-C14-H14C	109.5	H34A-C34-H34C	109.5
H14B-C14-H14C	109.5	H34B-C34-H34C	109.5
C17-C15-C16	111.04 (12)	C37-C35-C36	109.44 (12)
C17-C15-C11	111.08 (10)	C37-C35-C31	111.50 (11)
C16-C15-C11	111.60 (10)	C36-C35-C31	111.28 (10)
C17-C15-H15	107.6	C37-C35-H35	108.2
C16-C15-H15	107.6	C36-C35-H35	108.2
C11-C15-H15	107.6	C31-C35-H35	108.2
C15-C16-H16A	109.5	C35-C36-H36A	109.5
C15-C16-H16B	109.5	C35-C36-H36B	109.5
H16A-C16-H16B	109.5	H36A-C36-H36B	109.5
C15-C16-H16C	109.5	C35-C36-H36C	109.5
H16A-C16-H16C	109.5	H36A-C36-H36C	109.5
H16B-C16-H16C	109.5	H36B-C36-H36C	109.5
C15-C17-H17A	109.5	C35-C37-H37A	109.5

Fortsetzung Tabelle 35			
C15-C17-H17B	109.5	C35-C37-H37B	109.5
H17A-C17-H17B	109.5	H37A-C37-H37B	109.5
C15-C17-H17C	109.5	C35-C37-H37C	109.5
H17A-C17-H17C	109.5	H37A-C37-H37C	109.5
H17B-C17-H17C	109.5	H37B-C37-H37C	109.5

Tabelle 35: Bindungswinkel zu *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon.

Torsionswinkel [°]			
C5-O1-N2-N3	0.32 (11)	C25-O21-N22-N23	0.30 (11)
O1-N2-N3-C4	-0.52 (12)	O21-N22-N23-C24	0.15 (12)
O1-N2-N3-C6	-177.94 (8)	O21-N22-N23-C26	-178.94 (8)
N2-N3-C4-C5	0.52 (12)	N22-N23-C24-C25	-0.53 (12)
C6-N3-C4-C5	177.65 (9)	C26-N23-C24-C25	178.46 (9)
N3-C4-C5-O5	179.78 (13)	N23-C24-C25-O25	-179.90 (12)
N3-C4-C5-O1	-0.27 (11)	N23-C24-C25-O21	0.64 (11)
N2-O1-C5-O5	179.93 (10)	N22-O21-C25-O25	179.84 (10)
N2-O1-C5-C4	-0.03 (11)	N22-O21-C25-C24	-0.59 (11)
N2-N3-C6-C7	-91.68 (12)	N22-N23-C26-C27	91.59 (12)
C4-N3-C6-C7	91.24 (13)	C24-N23-C26-C27	-87.38 (13)
N2-N3-C6-C11	88.08 (12)	N22-N23-C26-C31	-87.40 (12)
C4-N3-C6-C11	-89.00 (13)	C24-N23-C26-C31	93.63 (13)
C11-C6-C7-C8	-1.16 (16)	C31-C26-C27-C28	1.18 (17)
N3-C6-C7-C8	178.58 (9)	N23-C26-C27-C28	-177.73 (10)
C11-C6-C7-C12	176.56 (10)	C31-C26-C27-C32	-176.66 (10)
N3-C6-C7-C12	-3.71 (15)	N23-C26-C27-C32	4.42 (15)
C6-C7-C8-C9	0.76 (16)	C26-C27-C28-C29	-0.97 (17)
C12-C7-C8-C9	-176.98 (10)	C32-C27-C28-C29	176.89 (11)
C7-C8-C9-C10	0.38 (18)	C27-C28-C29-C30	-0.47 (19)
C8-C9-C10-C11	-1.21 (18)	C28-C29-C30-C31	1.8 (2)
C9-C10-C11-C6	0.82 (16)	C29-C30-C31-C26	-1.59 (18)
C9-C10-C11-C15	-179.55 (10)	C29-C30-C31-C35	177.41 (12)
C7-C6-C11-C10	0.39 (16)	C27-C26-C31-C30	0.08 (17)
N3-C6-C11-C10	-179.35 (9)	N23-C26-C31-C30	178.99 (10)
C7-C6-C11-C15	-179.23 (10)	C27-C26-C31-C35	-178.91 (11)
N3-C6-C11-C15	1.03 (15)	N23-C26-C31-C35	0.00 (16)
C8-C7-C12-C14	-32.90 (14)	C26-C27-C32-C33	97.27 (13)
C6-C7-C12-C14	149.51 (10)	C28-C27-C32-C33	-80.47 (13)

Fortsetzung Tabelle 36			
C8-C7-C12-C13	90.05 (13)	C26-C27-C32-C34	-139.09 (11)
C6-C7-C12-C13	-87.53 (12)	C28-C27-C32-C34	43.17 (15)
C10-C11-C15-C17	-70.38 (15)	C30-C31-C35-C37	72.12 (17)
C6-C11-C15-C17	109.22 (14)	C26-C31-C35-C37	-108.94 (15)
C10-C11-C15-C16	54.11 (15)	C30-C31-C35-C36	-50.38 (16)
C6-C11-C15-C16	-126.28 (12)	C26-C31-C35-C36	128.56 (12)

Tabelle 36: Torsionswinkel zu *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon.

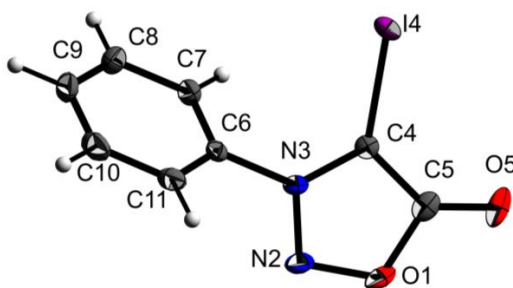
Wasserstoffbrücken [Å und °]				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C4-H4...O5 #1	0.95	2.31	3.1565 (14)	148
C24-H24...O25 #2	0.95	2.37	3.2527 (14)	154

Tabelle 37: Wasserstoffbrücken.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

(#1) $-x+1, -y+1, -z+1$ (#2) $-x+1, -y+2, -z+2$.

17.3 4-Jod-*N*-phenylsydnon (29)



Kristalldaten	
C ₈ H ₅ IN ₂ O ₂	$F(000) = 544$
$M_r = 288.04$	$D_x = 2.153 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$ (<i>no.14</i>)	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$
$a = 7.3893 (4) \text{ Å}$	Cell parameters from 9955 reflections
$b = 6.3276 (3) \text{ Å}$	$\theta = 2.8\text{--}27.5^\circ$
$c = 19.1226 (11) \text{ Å}$	$\mu = 3.57 \text{ mm}^{-1}$

Fortsetzung Tabelle 38	
$\beta = 96.315 (2)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 888.68 (8) \text{ \AA}^3$	Blocks, colourless
$Z = 4$	$0.18 \times 0.16 \times 0.04 \text{ mm}$

Tabelle 38: Kristalldaten zu 4-Jod-*N*-phenylsydnon.

Datenakquise	
Bruker D8 Venture diffractometer with Photon100	1848 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: I μ S microfocus	$R_{\text{int}} = 0.022$
rotation in ϕ and ω , 0.5° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.1^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>SADABS</i>	$h = -8 \rightarrow 9$
$T_{\text{min}} = 0.697$, $T_{\text{max}} = 0.801$	$k = -8 \rightarrow 8$
13497 measured reflections	$l = -24 \rightarrow 24$
2035 independent reflections	

Tabelle 39: Datenakquise zu 4-Jod-*N*-phenylsydnon.

Verfeinerung	
Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.018$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.039$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0119P)^2 + 1.0742P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.07$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.002$
2035 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.79 \text{ e \AA}^{-3}$
119 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.54 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kF_c[1 + 0.001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.0048 (3)

Tabelle 40: Datenverfeinerung von 4-Jod-*N*-phenylsydnon.

Details zur Rechnung

Data collection: *APEX2*; cell refinement: *SAINT*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*;

software used to prepare material for publication: *publCIF*^[302].

Spezielle Details

Experimental. dx = 45 mm, 0.5 deg., 4+1 runds, 1186 frames, 5 sec./frame

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivaltenisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2]				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.6976 (2)	0.2672 (2)	0.51458 (8)	0.0224 (3)
N2	0.7161 (2)	0.2616 (3)	0.58694 (10)	0.0208 (4)
N3	0.5477 (2)	0.2468 (2)	0.60277 (9)	0.0145 (3)
C4	0.4199 (3)	0.2419 (3)	0.54719 (10)	0.0148 (4)
I4	0.14473 (2)	0.24012 (2)	0.54934 (2)	0.01873 (7)
C5	0.5130 (3)	0.2563 (3)	0.48637 (11)	0.0190 (4)
O5	0.4689 (3)	0.2613 (2)	0.42359 (8)	0.0271 (4)
C6	0.5227 (3)	0.2383 (3)	0.67680 (10)	0.0161 (4)
C7	0.4405 (3)	0.0609 (3)	0.70140 (11)	0.0191 (4)
H7	0.4009	-0.0518	0.6706	0.023*
C8	0.4175 (3)	0.0525 (3)	0.77223 (11)	0.0230 (4)
H8	0.3606	-0.0669	0.7906	0.028*
C9	0.4773 (3)	0.2178 (4)	0.81650 (12)	0.0257 (5)
H9	0.4613	0.2107	0.8651	0.031*
C10	0.5600 (3)	0.3930 (4)	0.79058 (12)	0.0266 (5)
H10	0.6009	0.5049	0.8215	0.032*
C11	0.5837 (3)	0.4061 (3)	0.71961 (12)	0.0217 (4)
H11	0.6397	0.5258	0.7011	0.026*

Tabelle 41: Atomkoordinaten zu 4-Jod-*N*-phenylsydnon.

Atomare Auslenkungsparameter [\AA^2]						
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0213	0.0227	0.0258	0.0033	0.0134	0.0041
N2	0.0139	0.0239	0.0257	0.0012	0.0065	0.0056
N3	0.0116	0.0137	0.0187	-0.0003	0.0036	0.0009
C4	0.0158	0.0122	0.0163	0.0013	0.0022	-0.0003
I4	0.01241	0.02081	0.02208	-0.00026	-0.00202	-0.00132
C5	0.0263	0.0107	0.0210	0.0043	0.0074	0.0010
O5	0.0470	0.0201	0.0154	0.0066	0.0088	0.0012
C6	0.0111	0.0225	0.0141	0.0025	-0.0006	0.0001
C7	0.0184	0.0209	0.0174	-0.0009	-0.0001	-0.0011
C8	0.0233	0.0270	0.0189	-0.0013	0.0038	0.0042
C9	0.0246	0.0382	0.0140	0.0024	0.0014	-0.0016
C10	0.0220	0.0330	0.0238	-0.0034	-0.0018	-0.0103
C11	0.0156	0.0239	0.0254	-0.0039	0.0015	-0.0028

Tabelle 42: Auslenkungsparameter zu 4-Jod-*N*-phenylsydnnon.

Bindungslängen [\AA]			
O1-N2	1.376 (2)	C7-C8	1.384 (3)
O1-C5	1.413 (3)	C7-H7	0.9500
N2-N3	1.316 (2)	C8-C9	1.387 (3)
N3-C4	1.342 (3)	C8-H8	0.9500
N3-C6	1.449 (3)	C9-C10	1.384 (3)
C4-C5	1.418 (3)	C9-H9	0.9500
C4-I4	2.0383 (19)	C10-C11	1.390 (3)
C5-O5	1.209 (3)	C10-H10	0.9500
C6-C7	1.383 (3)	C11-H11	0.9500
C6-C11	1.385 (3)		

Tabelle 43: Bindungslängen zu 4-Jod-*N*-phenylsydnnon.

Bindungswinkel [$^\circ$]			
N2-O1-C5	111.56 (14)	C6-C7-H7	121.0
N3-N2-O1	103.98 (15)	C8-C7-H7	121.0
N2-N3-C4	114.84 (17)	C7-C8-C9	120.2 (2)

Fortsetzung Tabelle 44			
N2-N3-C6	116.93 (17)	C7-C8-H8	119.9
C4-N3-C6	128.23 (16)	C9-C8-H8	119.9
N3-C4-C5	106.60 (17)	C10-C9-C8	120.6 (2)
N3-C4-I4	126.91 (14)	C10-C9-H9	119.7
C5-C4-I4	126.29 (15)	C8-C9-H9	119.7
O5-C5-O1	121.41 (19)	C9-C10-C11	120.4 (2)
O5-C5-C4	135.6 (2)	C9-C10-H10	119.8
O1-C5-C4	103.01 (17)	C11-C10-H10	119.8
C7-C6-C11	123.19 (19)	C6-C11-C10	117.6 (2)
C7-C6-N3	118.05 (17)	C6-C11-H11	121.2
C11-C6-N3	118.76 (18)	C10-C11-H11	121.2
C6-C7-C8	118.01 (19)		

Tabelle 44: Bindungswinkel zu 4-Jod-*N*-phenylsydnon.

Torsionswinkel [°]			
C5-O1-N2-N3	0.25 (18)	N2-N3-C6-C7	-119.29 (19)
O1-N2-N3-C4	0.1 (2)	C4-N3-C6-C7	60.9 (3)
O1-N2-N3-C6	-179.78 (14)	N2-N3-C6-C11	60.0 (2)
N2-N3-C4-C5	-0.4 (2)	C4-N3-C6-C11	-119.8 (2)
C6-N3-C4-C5	179.48 (17)	C11-C6-C7-C8	0.4 (3)
N2-N3-C4-I4	-175.50 (13)	N3-C6-C7-C8	179.66 (18)
C6-N3-C4-I4	4.3 (3)	C6-C7-C8-C9	-0.5 (3)
N2-O1-C5-O5	179.22 (16)	C7-C8-C9-C10	0.2 (3)
N2-O1-C5-C4	-0.45 (19)	C8-C9-C10-C11	0.3 (3)
N3-C4-C5-O5	-179.1 (2)	C7-C6-C11-C10	0.0 (3)
I4-C4-C5-O5	-3.9 (3)	N3-C6-C11-C10	-179.24 (18)
N3-C4-C5-O1	0.46 (18)	C9-C10-C11-C6	-0.3 (3)
I4-C4-C5-O1	175.65 (12)		

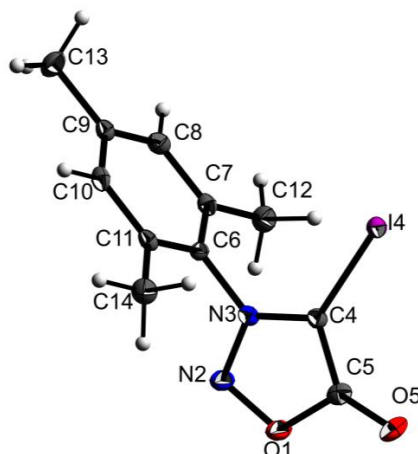
Tabelle 45: Torsionswinkel zu 4-Jod-*N*-phenylsydnon.

Wasserstoffbrücken [Å und °]				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C7-H7...O5 #1	0.95	2.51	3.267 (3)	137

Tabelle 46: Wasserstoffbrücken.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (#1) $-x+1, -y, -z+1$

17.4 4-Jod-N-mesitylsydnon (30)



Kristalldaten

$C_{11}H_{11}IN_2O_2$	$D_x = 1.841 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 330.12$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Orthorhombic, $Pbcn$ (no. 60)	Cell parameters from 9022 reflections
$a = 16.8883 (7) \text{ \AA}$	$\theta = 2.4\text{--}27.5^\circ$
$b = 8.3851 (3) \text{ \AA}$	$\mu = 2.68 \text{ mm}^{-1}$
$c = 16.8251 (7) \text{ \AA}$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 2382.60 (16) \text{ \AA}^3$	Blocks, colourless
$Z = 8$	$0.10 \times 0.06 \times 0.02 \text{ mm}$
$F(000) = 1280$	

Tabelle 47: Kristalldaten zu 4-Jod-N-mesitylsydnon.

Datenakquise

Bruker D8 Venture diffractometer with Photon100 detector	2351 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: I μ S microfocus	$R_{\text{int}} = 0.056$
rotation in ϕ and ω , 0.5° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.4^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>SADABS</i> (Sheldrick, 2015)	$h = -22 \rightarrow 21$
$T_{\text{min}} = 0.833$, $T_{\text{max}} = 0.928$	$k = -10 \rightarrow 10$
47387 measured reflections	$l = -21 \rightarrow 21$
2744 independent reflections	

Tabelle 48: Datenakquise zu 4-Jod-N-mesitylsydnon.

Verfeinerung	
Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.019$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.036$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.009P)^2 + 2.3637P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.08$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
2744 reflections	$\Delta_{\max} = 0.37 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
149 parameters	$\Delta_{\min} = -0.34 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kF_c[1 + 0.001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: heavy-atom method	Extinction coefficient: 0.00062 (4)

Tabelle 49: Datenverfeinerung von 4-Jod-*N*-mesitylsydnon.

Details zur Rechnung

Data collection: *APEX2*; cell refinement: *SAINT*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[302].

Spezielle Details

Experimental. dx = 35 mm, 0.5 deg., 4+1 runs, 1324 frames, 10/15 sec./frame

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalenisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2]				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.02698 (8)	0.59801 (17)	0.41482 (10)	0.0210 (3)
N2	0.02063 (10)	0.4766 (2)	0.35959 (11)	0.0202 (4)
N3	0.08648 (9)	0.39520 (19)	0.36887 (10)	0.0139 (3)
C4	0.13578 (11)	0.4519 (2)	0.42519 (12)	0.0144 (4)

Fortsetzung Tabelle 50				
I4	0.24091 (2)	0.34888 (2)	0.45848 (2)	0.01608 (5)
C5	0.09869 (11)	0.5882 (2)	0.45703 (13)	0.0170 (4)
O5	0.11584 (9)	0.68787 (18)	0.50681 (9)	0.0221 (3)
C6	0.10053 (11)	0.2632 (2)	0.31479 (12)	0.0131 (4)
C7	0.08104 (11)	0.1102 (2)	0.34001 (12)	0.0142 (4)
C8	0.09548 (11)	-0.0128 (2)	0.28626 (13)	0.0158 (4)
H8	0.0837	-0.1194	0.3014	0.019*
C9	0.12674 (11)	0.0160 (2)	0.21098 (13)	0.0157 (4)
C10	0.14529 (11)	0.1721 (2)	0.18966 (12)	0.0160 (4)
H10	0.1667	0.1922	0.1384	0.019*
C11	0.13330 (11)	0.2992 (2)	0.24122 (12)	0.0142 (4)
C12	0.04648 (13)	0.0786 (3)	0.42067 (13)	0.0202 (5)
H12A	0.0837	0.1144	0.4617	0.030*
H12B	0.0368	-0.0360	0.4268	0.030*
H12C	-0.0036	0.1367	0.4262	0.030*
C13	0.14029 (14)	-0.1195 (2)	0.15376 (14)	0.0233 (5)
H13A	0.1804	-0.1918	0.1755	0.035*
H13B	0.1586	-0.0769	0.1027	0.035*
H13C	0.0906	-0.1778	0.1459	0.035*
C14	0.15546 (12)	0.4669 (2)	0.21862 (13)	0.0202 (5)
H14A	0.1110	0.5385	0.2300	0.030*
H14B	0.1679	0.4710	0.1618	0.030*
H14C	0.2019	0.5003	0.2494	0.030*

Tabelle 50: Atomkoordinaten zu 4-Jod-*N*-mesitylsydnon.

Atomare Auslenkungsparameter [\AA^2]						
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0175 (8)	0.0196 (8)	0.0260 (9)	0.0048 (6)	-0.0006 (6)	-0.0060 (6)
N2	0.0165 (9)	0.0195 (10)	0.0248 (11)	0.0042 (7)	-0.0027 (7)	-0.0056 (8)
N3	0.0133 (8)	0.0129 (8)	0.0154 (9)	0.0002 (6)	-0.0004 (7)	0.0011 (7)
C4	0.0118 (9)	0.0167 (10)	0.0146 (10)	0.0008 (8)	-0.0005 (7)	-0.0007 (8)
I4	0.01519 (7)	0.01580 (7)	0.01724 (7)	0.00121 (5)	-0.00331 (5)	-0.00212 (5)

Fortsetzung Tabelle 51						
C5	0.0159 (9)	0.0174 (10)	0.0178 (10)	-0.0005 (7)	0.0049 (9)	0.0009 (9)
O5	0.0232 (8)	0.0201 (8)	0.0231 (8)	-0.0013 (6)	0.0061 (6)	-0.0086 (6)
C6	0.0117 (9)	0.0125 (10)	0.0150 (10)	0.0010 (7)	-0.0022 (7)	-0.0028 (8)
C7	0.0112 (9)	0.0173 (11)	0.0140 (10)	-0.0006 (7)	-0.0011 (7)	0.0015 (8)
C8	0.0154 (9)	0.0140 (10)	0.0181 (11)	-0.0023 (8)	-0.0010 (8)	0.0026 (8)
C9	0.0133 (9)	0.0184 (11)	0.0152 (10)	0.0015 (8)	-0.0036 (8)	-0.0012 (8)
C10	0.0152 (9)	0.0212 (11)	0.0116 (10)	-0.0013 (8)	-0.0003 (7)	0.0017 (8)
C11	0.0116 (9)	0.0158 (10)	0.0152 (10)	-0.0005 (7)	-0.0032 (8)	0.0022 (8)
C12	0.0215 (11)	0.0206 (12)	0.0184 (12)	-0.0023 (8)	0.0029 (9)	0.0024 (9)
C13	0.0308 (12)	0.0194 (12)	0.0198 (12)	-0.0010 (9)	0.0015 (9)	-0.0052 (9)
C14	0.0218 (11)	0.0182 (11)	0.0207 (12)	-0.0041 (8)	0.0011 (9)	0.0028 (9)

Tabelle 51: Auslenkungsparameter zu 4-Jod-*N*-mesitylsydnon.

Bindungslängen [Å]			
O1-N2	1.382 (2)	C9-C10	1.393
O1-C5	1.406 (2)	C9-C13	1.507
N2-N3	1.314 (2)	C10-C11	1.389
N3-C4	1.348 (3)	C10-H10	0.9500
N3-C6	1.452 (2)	C11-C14	1.504
C4-C5	1.409 (3)	C12-H12A	0.9800
C4-I4	2.0524	C12-H12B	0.9800
C5-O5	1.218 (3)	C12-H12C	0.9800
C6-C11	1.389 (3)	C13-H13A	0.9800
C6-C7	1.391 (3)	C13-H13B	0.9800
C7-C8	1.393 (3)	C13-H13C	0.9800
C7-C12	1.501 (3)	C14-H14A	0.9800
C8-C9	1.393 (3)	C14-H14B	0.9800
C8-H8	0.9500	C14-H14C	0.9800

Tabelle 52: Bindungslängen zu 4-Jod-*N*-mesitylsydnon.

Bindungswinkel [°]			
N2-O1-C5	111.30 (14)	C11-C10-H10	119.1
N3-N2-O1	103.71 (15)	C9-C10-H10	119.1
N2-N3-C4	115.02 (17)	C10-C11-C6	116.62 (18)
N2-N3-C6	117.36 (16)	C10-C11-C14	121.54 (19)

Fortsetzung Tabelle 53			
C4-N3-C6	127.48 (16)	C6-C11-C14	121.83 (18)
N3-C4-C5	106.19 (17)	C7-C12-H12A	109.5
N3-C4-I4	125.28 (14)	C7-C12-H12B	109.5
C5-C4-I4	128.48 (15)	H12A-C12-H12B	109.5
O5-C5-O1	120.81 (18)	C7-C12-H12C	109.5
O5-C5-C4	135.4 (2)	H12A-C12-H12C	109.5
O1-C5-C4	103.77 (17)	H12B-C12-H12C	109.5
C11-C6-C7	124.49 (18)	C9-C13-H13A	109.5
C11-C6-N3	117.26 (17)	C9-C13-H13B	109.5
C7-C6-N3	118.24 (17)	H13A-C13-H13B	109.5
C6-C7-C8	116.33 (18)	C9-C13-H13C	109.5
C6-C7-C12	122.05 (18)	H13A-C13-H13C	109.5
C8-C7-C12	121.62 (18)	H13B-C13-H13C	109.5
C7-C8-C9	121.86 (19)	C11-C14-H14A	109.5
C7-C8-H8	119.1	C11-C14-H14B	109.5
C9-C8-H8	119.1	H14A-C14-H14B	109.5
C10-C9-C8	118.85 (19)	C11-C14-H14C	109.5
C10-C9-C13	120.66 (19)	H14A-C14-H14C	109.5
C8-C9-C13	120.49 (19)	H14B-C14-H14C	109.5
C11-C10-C9	121.83 (19)		

Tabelle 53: Bindungswinkel zu 4-Jod-*N*-mesitylsydnnon.

Torsionswinkel [°]			
C5-O1-N2-N3	0.5 (2)	C11-C6-C7-C8	-0.5 (3)
O1-N2-N3-C4	0.0 (2)	N3-C6-C7-C8	179.99 (17)
O1-N2-N3-C6	-175.97 (16)	C11-C6-C7-C12	179.37 (19)
N2-N3-C4-C5	-0.4 (2)	N3-C6-C7-C12	-0.1 (3)
C6-N3-C4-C5	175.00 (18)	C6-C7-C8-C9	-0.8 (3)
N2-N3-C4-I4	177.17 (14)	C12-C7-C8-C9	179.28 (18)
C6-N3-C4-I4	-7.4 (3)	C7-C8-C9-C10	1.2 (3)
N2-O1-C5-O5	177.94 (19)	C7-C8-C9-C13	-178.92 (18)
N2-O1-C5-C4	-0.8 (2)	C8-C9-C10-C11	-0.2 (3)
N3-C4-C5-O5	-177.7 (2)	C13-C9-C10-C11	179.92 (19)
I4-C4-C5-O5	4.8 (4)	C9-C10-C11-C6	-1.1 (3)
N3-C4-C5-O1	0.7 (2)	C9-C10-C11-C14	178.36 (18)
I4-C4-C5-O1	-176.80 (14)	C7-C6-C11-C10	1.5 (3)
N2-N3-C6-C11	83.3 (2)	N3-C6-C11-C10	-179.06 (16)
C4-N3-C6-C11	-92.0 (2)	C7-C6-C11-C14	-177.98 (19)

Fortsetzung Tabelle 54			
N2-N3-C6-C7	-97.2 (2)	N3-C6-C11-C14	1.5 (3)
C4-N3-C6-C7	87.5 (2)		

Tabelle 54: Torsionswinkel zu 4-Jod-*N*-mesitylsydnnon.

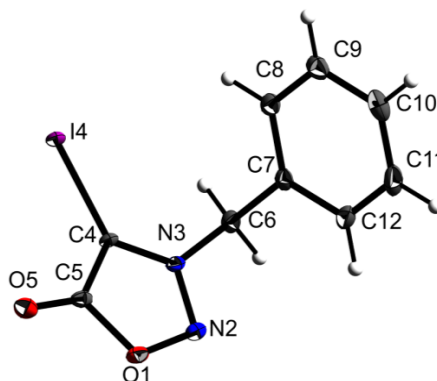
Wasserstoffbrücken [Å und °]				
D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(DHA)
C10-H10···O5 #1	0.95	2.58	3.330 (3)	136

Tabelle 55: Wasserstoffbrücken.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

(#1) $x, -y+1, z-1/2$.

17.5 *N*-Benzyl-4-jodsydnnon (31)



Kristalldaten	
$\text{C}_9\text{H}_7\text{IN}_2\text{O}_2$	$D_x = 2.071 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 302.07$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$
Orthorhombic, <i>Pbca</i> (no. 61)	Cell parameters from 9227 reflections
$a = 6.9997 (6) \text{ Å}$	$\theta = 3.6\text{--}27.5^\circ$
$b = 12.1523 (10) \text{ Å}$	$\mu = 3.28 \text{ mm}^{-1}$
$c = 22.7773 (19) \text{ Å}$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 1937.5 (3) \text{ Å}^3$	Blocks, colourless
$Z = 8$	$0.40 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}$
$F(000) = 1152$	

Tabelle 56: Kristalldaten zu *N*-Benzyl-4-jodsydnnon.

Datenakquise	
Bruker D8 Venture diffractometer with Photon100 detector	2206 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: I μ S microfocus	$R_{\text{int}} = 0.025$
rotation in ϕ and ω , 0.5°, shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 3.4^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>SADABS</i> (Sheldrick, 2015)	$h = -9 \rightarrow 9$
$T_{\text{min}} = 0.407$, $T_{\text{max}} = 0.563$	$k = -15 \rightarrow 15$
78675 measured reflections	$l = -29 \rightarrow 29$
2229 independent reflections	

Tabelle 57: Datenakquise zu *N*-Benzyl-4-jodsydnon.

Verfeinerung	
Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.019$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.041$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0038P)^2 + 4.1343P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.40$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
2229 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.58 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
128 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.49 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kF_c[1 + 0.001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: heavy-atom method	Extinction coefficient: 0.00598 (18)

Tabelle 58: Datenverfeinerung zu *N*-Benzyl-4-jodsydnon.**Details zur Rechnung**

Data collection: *APEX2*; cell refinement: *SAINT*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[302].

Spezielle Details

Experimental. dx = 45 mm, 0.5 deg., 10+1 runs, 2834 frames, 3 sec./frame

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivaltenisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2]				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.4698	0.13514	0.32087	0.0153
N2	0.2925	0.17946	0.33327	0.0150
N3	0.3208	0.28572	0.33203	0.0110
C4	0.5009	0.31658	0.31969	0.0106
I4	0.60321	0.47485	0.31196	0.01141
C5	0.6050	0.21854	0.31214	0.0124
O5	0.7721	0.19654	0.30167	0.0175
C6	0.1564	0.3555	0.34896	0.0139
H6A	0.0359	0.3208	0.3357	0.017*
H6B	0.1672	0.4284	0.3298	0.017*
C7	0.1532	0.3695	0.41489	0.0128
C8	0.2409	0.4591	0.44151	0.0157
H8	0.2981	0.5147	0.4180	0.019*
C9	0.2451	0.4677	0.50238	0.0191
H9	0.3061	0.5288	0.5205	0.023*
C10	0.1606	0.3874	0.53644	0.0221
H10	0.1635	0.3933	0.5780	0.027*
C11	0.0711	0.2977	0.51024	0.0232
H11	0.0124	0.2428	0.5338	0.028*
C12	0.0681	0.2888	0.44947	0.0188
H12	0.0076	0.2275	0.4314	0.023*

Tabelle 59: Atomkoordinaten zu *N*-Benzyl-4-jodsydnon.

Atomare Auslenkungsparameter [\AA^2]						
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0196 (9)	0.0082 (8)	0.0182 (8)	-0.0013 (7)	0.0011 (7)	-0.0003 (6)
N2	0.0155 (10)	0.0109 (9)	0.0186 (10)	-0.0031 (8)	0.0015 (8)	-0.0012 (8)
N3	0.0135 (9)	0.0090 (9)	0.0106 (8)	-0.0023 (7)	-0.0010 (7)	-0.0011 (7)
C4	0.0121 (10)	0.0067 (10)	0.0129 (10)	-0.0021 (8)	0.0001 (9)	0.0000 (8)
I4	0.01336 (9)	0.00665 (8)	0.01422 (9)	-0.00122 (5)	0.00092 (5)	-0.00013 (5)
C5	0.0188 (11)	0.0086 (10)	0.0100 (10)	-0.0008 (9)	-0.0011 (9)	0.0009 (8)
O5	0.0177 (9)	0.0120 (8)	0.0229 (9)	0.0034 (7)	0.0018 (7)	-0.0006 (7)
C6	0.0095 (10)	0.0150 (11)	0.0171 (11)	0.0015 (9)	-0.0003 (9)	0.0009 (9)
C7	0.0100 (10)	0.0135 (11)	0.0149 (10)	0.0031 (9)	0.0014 (8)	0.0016 (9)
C8	0.0123 (10)	0.0151 (11)	0.0198 (11)	0.0014 (9)	0.0020 (10)	0.0002 (9)
C9	0.0141 (11)	0.0228 (13)	0.0202 (12)	0.0024 (10)	0.0010 (10)	-0.0051 (10)
C10	0.0194 (12)	0.0311 (14)	0.0159 (11)	0.0076 (11)	0.0040 (10)	0.0009 (11)
C11	0.0222 (13)	0.0243 (13)	0.0230 (13)	0.0023 (11)	0.0101 (11)	0.0081 (11)
C12	0.0151 (11)	0.0170 (12)	0.0244 (13)	-0.0023 (10)	0.0056 (10)	0.0006 (10)

Tabelle 60: Auslenkungsparameter zu *N*-Benzyl-4-jodsydnon.

Bindungslängen [\AA]			
O1-N2	1.382 (3)	C7-C8	1.389 (3)
O1-C5	1.401 (3)	C7-C12	1.392 (3)
N2-N3	1.307 (3)	C8-C9	1.391 (3)
N3-C4	1.345 (3)	C8-H8	0.9500
N3-C6	1.481 (3)	C9-C10	1.381 (4)
C4-C5	1.407 (3)	C9-H9	0.9500
C4-I4	2.060 (2)	C10-C11	1.391 (4)
C5-O5	1.223 (3)	C10-H10	0.9500
C6-C7	1.512 (3)	C11-C12	1.389 (4)
C6-H6A	0.9900	C11-H11	0.9500
C6-H6B	0.9900	C12-H12	0.9500

Tabelle 61: Bindungslängen zu *N*-Benzyl-4-jodsydnon.

Bindungswinkel [°]			
N2-O1-C5	110.71 (17)	C8-C7-C6	121.0 (2)
N3-N2-O1	104.16 (18)	C12-C7-C6	119.3 (2)
N2-N3-C4	115.0 (2)	C7-C8-C9	120.2 (2)
N2-N3-C6	116.27 (19)	C7-C8-H8	119.9
C4-N3-C6	128.56 (19)	C9-C8-H8	119.9
N3-C4-C5	106.0 (2)	C10-C9-C8	119.8 (2)
N3-C4-I4	127.16 (17)	C10-C9-H9	120.1
C5-C4-I4	126.88 (17)	C8-C9-H9	120.1
O5-C5-O1	121.0 (2)	C9-C10-C11	120.4 (2)
O5-C5-C4	134.7 (2)	C9-C10-H10	119.8
O1-C5-C4	104.2 (2)	C11-C10-	119.8
N3-C6-C7	109.52 (19)	C12-C11-C10	119.7 (3)
N3-C6-H6A	109.8	C12-C11-	120.1
C7-C6-H6A	109.8	C10-C11-	120.1
N3-C6-H6B	109.8	C11-C12-C7	120.2 (3)
C7-C6-H6B	109.8	C11-C12-	119.9
H6A-C6-	108.2	C7-C12-H12	119.9
C8-C7-C12	119.6 (2)		

Tabelle 62: Bindungswinkel zu *N*-Benzyl-4-jodsydnnon.

Torsionswinkel [°]			
C5-O1-N2-N3	0.0 (2)	N2-N3-C6-C7	85.9 (2)
O1-N2-N3-C4	0.3 (3)	C4-N3-C6-C7	-88.6 (3)
O1-N2-N3-C6	-174.97 (17)	N3-C6-C7-C8	93.4 (3)
N2-N3-C4-C5	-0.4 (3)	N3-C6-C7-C12	-83.9 (3)
C6-N3-C4-C5	174.2 (2)	C12-C7-C8-C9	0.6 (4)
N2-N3-C4-I4	178.68 (16)	C6-C7-C8-C9	-176.7 (2)
C6-N3-C4-I4	-6.8 (3)	C7-C8-C9-C10	-0.5 (4)
N2-O1-C5-O5	178.7 (2)	C8-C9-C10-C11	0.0 (4)
N2-O1-C5-C4	-0.2 (2)	C9-C10-C11-	0.4 (4)
N3-C4-C5-O5	-178.3 (3)	C10-C11-C12-	-0.3 (4)
I4-C4-C5-O5	2.7 (4)	C8-C7-C12-C11	-0.2 (4)
N3-C4-C5-O1	0.3 (2)	C6-C7-C12-C11	177.2 (2)
I4-C4-C5-O1	-178.75 (15)		

Tabelle 63: Torsionswinkel zu *N*-Benzyl-4-jodsydnnon.

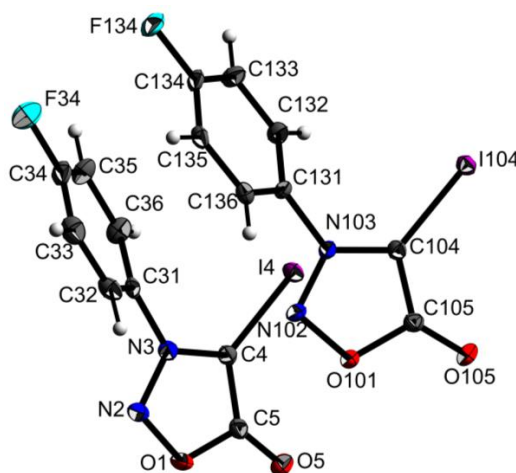
Wasserstoffbrücken [Å und °]				
D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(DHA)
C6—H6A···O5 #1	0.99	2.51	3.482 (3)	168
C6—H6B···I4 #2	0.99	3.31	3.959 (2)	125

Tabelle 64: Wasserstoffbrücken.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

(#1) $x-1, y, z$ (#2) $x-1/2, y, -z+1/2$.

17.6 *N*-(4'-Fluorophenyl)-4-jodsydnon (32)



Kristalldaten	
$\text{C}_8\text{H}_4\text{FIN}_2\text{O}_2$	$D_x = 2.183 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 306.03$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$
Orthorhombic, $P2_12_12_1$ (no.19)	Cell parameters from 9983 reflections
$a = 9.1565 (4) \text{ Å}$	$\theta = 2.6\text{--}27.5^\circ$
$b = 13.1677 (5) \text{ Å}$	$\mu = 3.43 \text{ mm}^{-1}$
$c = 15.4426 (5) \text{ Å}$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 1861.92 (12) \text{ Å}^3$	Blocks, colourless
$Z = 8$	$0.22 \times 0.10 \times 0.06 \text{ mm}$
$F(000) = 1152$	

Tabelle 65: Kristalldaten zu *N*-(4'-Fluorophenyl)-4-jodsydnon.

Datenakquise	
Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	4273 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	4063 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: 10.4167 pixels mm ⁻¹	$R_{\text{int}} = 0.025$
rotation in ϕ and ω , 1°, shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.6^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>SADABS</i> (Sheldrick, 2014)	$h = -11 \rightarrow 11$
$T_{\text{min}} = 0.660$, $T_{\text{max}} = 0.801$	$k = -17 \rightarrow 16$
30486 measured reflections	$l = -17 \rightarrow 20$

Tabelle 66: Datenakquise zu *N*-(4'-Fluorophenyl)-4-jodsydn.

Verfeinerung	
Refinement on F^2	Hydrogen site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	H-atom parameters constrained
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.015$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0097P)^2 + 1.0567P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.030$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.002$
$S = 1.09$	$\Delta_{\text{max}} = 0.49 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
4273 reflections	$\Delta_{\text{min}} = -0.34 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
254 parameters	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kFc[1 + 0.001 \times Fc^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$)
0 restraints	Extinction coefficient: 0.00242 (11)
Primary atom site location: dual	Absolute structure: Flack x determined using 1683 quotients $[(I+)-(I-)]/[(I+)+(I-)]$ (Parsons, Flack and Wagner, Acta Cryst. B69 (2013) 249-259).
Secondary atom site location: difference Fourier map	Absolute structure parameter: -0.016 (8)

Tabelle 67: Datenverfeinerung von *N*-(4'-Fluorophenyl)-4-jodsydn.

Details zur Rechnung

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXT*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[302].

Spezielle Details

Experimental. dx = 40 mm, 1 deg., 2+1 runs, 524 frames, 6 sec./frame

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

**Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalenisotrope
Auslenkungsparameter [\AA^2]**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	1.2688 (3)	0.59087 (17)	0.73362 (16)	0.0233 (5)
N2	1.1434 (3)	0.6412 (2)	0.70989 (19)	0.0220 (6)
N3	1.0538 (3)	0.56780 (19)	0.68619 (16)	0.0148 (5)
C31	0.9106 (3)	0.5998 (2)	0.6572 (2)	0.0148 (6)
C32	0.9019 (4)	0.6808 (2)	0.6004 (2)	0.0194 (7)
H32	0.9880	0.7124	0.5791	0.023*
C33	0.7648 (4)	0.7152 (2)	0.5751 (2)	0.0233 (7)
H33	0.7552	0.7716	0.5371	0.028*
C34	0.6431 (4)	0.6654 (2)	0.6063 (2)	0.0211 (7)
F34	0.5094 (2)	0.69784 (14)	0.58004 (12)	0.0337 (5)
C35	0.6506 (3)	0.5847 (2)	0.6626 (2)	0.0226 (7)
H35	0.5644	0.5520	0.6825	0.027*
C36	0.7871 (4)	0.5523 (3)	0.6894 (2)	0.0204 (7)
H36	0.7960	0.4980	0.7295	0.024*
C4	1.1095 (3)	0.4730 (2)	0.69323 (19)	0.0147 (6)
I4	1.01112 (2)	0.34121 (2)	0.65296 (2)	0.01640 (5)
C5	1.2531 (3)	0.4849 (2)	0.7252 (2)	0.0166 (7)
O5	1.3538 (3)	0.42917 (17)	0.74379 (15)	0.0234 (5)
O101	0.7436 (2)	0.04259 (17)	0.52093 (15)	0.0172 (5)
N102	0.6133 (3)	-0.00985 (19)	0.52529 (18)	0.0172 (5)
N103	0.5251 (3)	0.05301 (17)	0.56600 (14)	0.0131 (5)
C131	0.3773 (3)	0.0177 (2)	0.5796 (2)	0.0139 (6)
C132	0.2618 (3)	0.0758 (2)	0.5496 (2)	0.0169 (7)
H132	0.2787	0.1390	0.5217	0.020*
C133	0.1211 (4)	0.0397 (2)	0.5613 (2)	0.0191 (7)
H133	0.0391	0.0782	0.5427	0.023*

Fortsetzung Tabelle 69				
C134	0.1028 (3)	-0.0534 (2)	0.6005 (2)	0.0168 (7)
F134	-0.03556 (19)	-0.08834 (14)	0.61197 (12)	0.0237 (4)
C135	0.2173 (4)	-0.1126 (2)	0.62977 (19)	0.0164 (6)
H135	0.2000	-0.1764	0.6565	0.020*
C136	0.3584 (3)	-0.0758 (2)	0.61893 (19)	0.0152 (6)
H136	0.4402	-0.1140	0.6381	0.018*
C104	0.5840 (3)	0.1437 (2)	0.58758 (19)	0.0145 (6)
I104	0.48795 (2)	0.26174 (2)	0.65347 (2)	0.01536 (5)
C105	0.7307 (3)	0.1388 (2)	0.55900 (19)	0.0153 (6)
O105	0.8349 (2)	0.19616 (17)	0.56150 (15)	0.0215 (5)

Tabelle 68: Atomkoordinaten zu *N*-(4'-Fluorophenyl)-4-jodsydnnon.

Atomare Auslenkungsparameter [\AA^2]						
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0154 (12)	0.0189 (11)	0.0356 (13)	-0.0013 (10)	-0.0080 (10)	-0.0078 (11)
N2	0.0164 (14)	0.0164 (13)	0.0333 (16)	0.0004 (11)	-0.0070 (12)	-0.0063 (12)
N3	0.0161 (13)	0.0137 (13)	0.0146 (12)	0.0004 (10)	-0.0011 (9)	-0.0005 (10)
C31	0.0179 (14)	0.0128 (14)	0.0136 (14)	0.0032 (11)	-0.0006 (13)	-0.0046 (13)
C32	0.0256 (18)	0.0131 (15)	0.0194 (16)	-0.0036 (13)	-0.0029 (13)	0.0015 (13)
C33	0.032 (2)	0.0162 (16)	0.0218 (17)	0.0030 (14)	-0.0059 (14)	0.0032 (13)
C34	0.0205 (17)	0.0208 (17)	0.0221 (16)	0.0092 (14)	-0.0050 (13)	-0.0040 (14)
F34	0.0249 (11)	0.0357 (11)	0.0406 (11)	0.0112 (10)	-0.0099 (11)	0.0026 (9)
C35	0.0181 (15)	0.0263 (17)	0.0235 (17)	0.0036 (13)	0.0049 (14)	0.0013 (15)
C36	0.0203 (16)	0.0215 (17)	0.0193 (15)	0.0028 (14)	0.0024 (13)	0.0053 (13)
C4	0.0157 (15)	0.0131 (14)	0.0152 (14)	-0.0006 (12)	0.0005 (12)	-0.0011 (12)
I4	0.01724 (10)	0.01179 (9)	0.02018 (9)	-0.00322 (7)	0.00068 (12)	-0.00055 (7)
C5	0.0177 (16)	0.0159 (14)	0.0163 (15)	-0.0011 (13)	0.0014 (12)	-0.0041 (13)
O5	0.0167 (12)	0.0248 (12)	0.0286 (13)	0.0063 (10)	-0.0047 (10)	-0.0053 (10)
O101	0.0110 (11)	0.0159 (11)	0.0247 (12)	-0.0010 (8)	0.0000 (9)	-0.0045 (10)
N102	0.0104 (12)	0.0160 (13)	0.0251 (14)	-0.0011 (10)	0.0015 (10)	-0.0016 (11)
N103	0.0114 (13)	0.0133 (11)	0.0146 (11)	-0.0019 (10)	-0.0008 (10)	-0.0003 (9)
C131	0.0104 (15)	0.0145 (15)	0.0167 (15)	-0.0030 (12)	0.0008 (12)	-0.0028 (12)
C132	0.0166 (16)	0.0131 (15)	0.0212 (16)	-0.0001 (12)	-0.0007 (13)	0.0031 (13)
C133	0.0139 (16)	0.0200 (16)	0.0235 (17)	0.0010 (13)	-0.0015 (12)	0.0034 (13)
C134	0.0149 (16)	0.0183 (16)	0.0170 (15)	-0.0078 (13)	0.0023 (12)	-0.0036 (13)
F134	0.0150 (10)	0.0248 (10)	0.0312 (10)	-0.0078 (8)	0.0017 (8)	0.0013 (8)

Fortsetzung Tabelle 69						
C135	0.0213 (16)	0.0101 (14)	0.0178 (15)	-0.0032 (12)	0.0021 (12)	-0.0019 (11)
C136	0.0187 (16)	0.0126 (15)	0.0142 (14)	-0.0001 (13)	-0.0008 (12)	-0.0024 (12)
C104	0.0146 (15)	0.0117 (14)	0.0173 (14)	0.0003 (12)	-0.0012 (11)	0.0003 (12)
I104	0.01652 (10)	0.01257 (8)	0.01700 (9)	0.00187 (7)	-0.00066 (11)	-0.00110 (7)
C105	0.0146 (15)	0.0167 (15)	0.0147 (15)	0.0025 (13)	-0.0022 (11)	-0.0008 (12)
O105	0.0136 (11)	0.0224 (12)	0.0287 (13)	-0.0056 (10)	0.0004 (9)	-0.0042 (10)

Tabelle 69: Auslenkungsparameter zu *N*-(4'-Fluorophenyl)-4-jodsydnon.

Bindungslängen [Å]			
O1-N2	1.375 (3)	O101-N102	1.380 (3)
O1-C5	1.409 (4)	O101-C105	1.401 (4)
N2-N3	1.320 (4)	N102-N103	1.317 (3)
N3-C4	1.353 (4)	N103-C104	1.352 (4)
N3-C31	1.447 (4)	N103-C131	1.446 (4)
C31-C32	1.383 (4)	C131-C136	1.383 (4)
C31-C36	1.384 (4)	C131-C132	1.386 (4)
C32-C33	1.390 (5)	C132-C133	1.385 (4)
C32-H32	0.9500	C132-H132	0.9500
C33-C34	1.380 (5)	C133-C134	1.378 (4)
C33-H33	0.9500	C133-H133	0.9500
C34-F34	1.359 (4)	C134-F134	1.359 (4)
C34-C35	1.374 (5)	C134-C135	1.382 (5)
C35-C36	1.384 (4)	C135-C136	1.391 (4)
C35-H35	0.9500	C135-H135	0.9500
C36-H36	0.9500	C136-H136	0.9500
C4-C5	1.413 (4)	C104-C105	1.415 (4)
C4-I4	2.051 (3)	C104-I104	2.056 (3)
C5-O5	1.213 (4)	C105-O105	1.218 (4)

Tabelle 70: Bindungslängen zu *N*-(4'-Fluorophenyl)-4-jodsydnon.

Bindungswinkel [°]			
N2-O1-C5	111.5 (2)	N102-O101-C105	111.0 (2)
N3-N2-O1	103.9 (2)	N103-N102-O101	103.9 (2)
N2-N3-C4	114.7 (2)	N102-N103-C104	115.3 (2)
N2-N3-C31	115.8 (2)	N102-N103-C131	116.2 (2)
C4-N3-C31	129.4 (2)	C104-N103-C131	128.5 (3)
C32-C31-C36	121.9 (3)	C136-C131-C132	122.9 (3)
C32-C31-N3	118.2 (3)	C136-C131-N103	117.9 (3)
C36-C31-N3	119.8 (3)	C132-C131-N103	119.2 (3)
C31-C32-C33	118.8 (3)	C133-C132-C131	118.5 (3)
C31-C32-H32	120.6	C133-C132-H132	120.8
C33-C32-H32	120.6	C131-C132-H132	120.8
C34-C33-C32	118.4 (3)	C134-C133-C132	118.4 (3)
C34-C33-H33	120.8	C134-C133-H133	120.8
C32-C33-H33	120.8	C132-C133-H133	120.8
F34-C34-C35	118.5 (3)	F134-C134-C133	118.1 (3)
F34-C34-C33	118.3 (3)	F134-C134-C135	118.3 (3)
C35-C34-C33	123.2 (3)	C133-C134-C135	123.6 (3)
C34-C35-C36	118.2 (3)	C134-C135-C136	118.0 (3)
C34-C35-H35	120.9	C134-C135-H135	121.0
C36-C35-H35	120.9	C136-C135-H135	121.0
C35-C36-C31	119.4 (3)	C131-C136-C135	118.6 (3)
C35-C36-H36	120.3	C131-C136-H136	120.7
C31-C36-H36	120.3	C135-C136-H136	120.7
N3-C4-C5	106.0 (3)	N103-C104-C105	105.2 (3)
N3-C4-I4	126.2 (2)	N103-C104-I104	128.2 (2)
C5-C4-I4	127.5 (2)	C105-C104-I104	126.5 (2)
O5-C5-O1	120.0 (3)	O105-C105-O101	120.6 (3)
O5-C5-C4	136.3 (3)	O105-C105-C104	134.8 (3)
O1-C5-C4	103.7 (3)	O101-C105-C104	104.6 (3)

Tabelle 71: Bindungswinkel zu *N*-(4'-Fluorophenyl)-4-jodsydnon.

Torsionswinkel [°]			
C5-O1-N2-N3	-0.9 (3)	C105-O101-N102-N103	-0.7 (3)
O1-N2-N3-C4	0.6 (3)	O101-N102-N103-C104	1.4 (3)
O1-N2-N3-C31	-179.8 (2)	O101-N102-N103-C131	179.7 (2)
N2-N3-C31-C32	45.2 (4)	N102-N103-C131-C136	52.8 (4)
C4-N3-C31-C32	-135.3 (3)	C104-N103-C131-C136	-129.1 (3)

Fortsetzung Tabelle 72			
N2-N3-C31-C36	-132.0 (3)	N102-N103-C131-C132	-124.3 (3)
C4-N3-C31-C36	47.5 (5)	C104-N103-C131-C132	53.8 (4)
C36-C31-C32-C33	-0.1 (5)	C136-C131-C132-C133	1.5 (5)
N3-C31-C32-C33	-177.2 (3)	N103-C131-C132-C133	178.4 (3)
C31-C32-C33-C34	-1.4 (5)	C131-C132-C133-C134	-1.4 (5)
C32-C33-C34-F34	-178.7 (3)	C132-C133-C134-F134	179.8 (3)
C32-C33-C34-C35	1.3 (5)	C132-C133-C134-C135	0.7 (5)
F34-C34-C35-C36	-179.7 (3)	F134-C134-C135-C136	-179.1 (3)
C33-C34-C35-C36	0.4 (5)	C133-C134-C135-C136	0.0 (5)
C34-C35-C36-C31	-1.8 (5)	C132-C131-C136-C135	-0.8 (5)
C32-C31-C36-C35	1.7 (5)	N103-C131-C136-C135	-177.8 (3)
N3-C31-C36-C35	178.8 (3)	C134-C135-C136-C131	0.0 (4)
N2-N3-C4-C5	-0.1 (4)	N102-N103-C104-C105	-1.4 (3)
C31-N3-C4-C5	-179.6 (3)	C131-N103-C104-C105	-179.5 (3)
N2-N3-C4-I4	-174.3 (2)	N102-N103-C104-I104	-178.4 (2)
C31-N3-C4-I4	6.2 (4)	C131-N103-C104-I104	3.5 (4)
N2-O1-C5-O5	-179.7 (3)	N102-O101-C105-O105	179.8 (3)
N2-O1-C5-C4	0.8 (3)	N102-O101-C105-C104	-0.1 (3)
N3-C4-C5-O5	-179.7 (4)	N103-C104-C105-O105	-179.0 (3)
I4-C4-C5-O5	-5.7 (6)	I104-C104-C105-O105	-2.0 (5)
N3-C4-C5-O1	-0.4 (3)	N103-C104-C105-O101	0.8 (3)
I4-C4-C5-O1	173.6 (2)	I104-C104-C105-O101	177.9 (2)

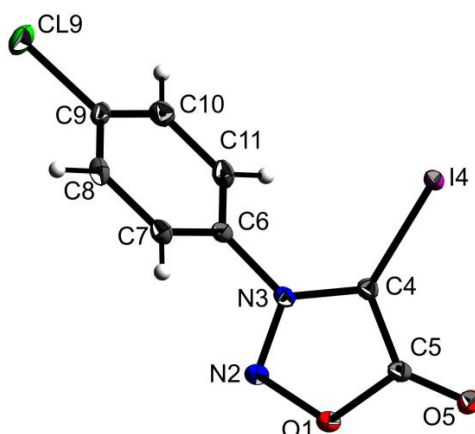
Tabelle 72: Torsionswinkel zu *N*-(4'-Fluorophenyl)-4-jodsydnon.

Wasserstoffbrücken [Å und °]				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C132-H132...O105 #1	0.95	2.57	3.522 (4)	176
C133-H133...O105 #2	0.95	2.45	3.333 (4)	155
C135-H135...N2 #3	0.95	2.59	3.536 (4)	173

Tabelle 73: Wasserstoffbrücken.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

(#1) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$ (#2) $x-1, y, z$ (#3) $x-1, y-1, z$.

17.7 *N*-(4'-Chlorophenyl)-4-jodsydnon (33)

Kristalldaten

$C_8H_4ClIN_2O_2$	$F(000) = 608$
$M_r = 322.48$	$D_x = 2.166 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, <i>Cc</i> (<i>no.9</i>)	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 7.6308 (4) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9842 reflections
$b = 20.0044 (10) \text{ \AA}$	$\theta = 3.1\text{--}27.5^\circ$
$c = 7.1340 (3) \text{ \AA}$	$\mu = 3.48 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 114.772 (2)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 988.79 (8) \text{ \AA}^3$	Blocks, colourless
$Z = 4$	$0.18 \times 0.16 \times 0.14 \text{ mm}$

Tabelle 74: Kristalldaten zu *N*-(4'-Chlorophenyl)-4-jodsydnon.

Datenakquise

Bruker D8 Venture diffractometer with Photon100 detector	2257 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: I μ S microfocus	$R_{\text{int}} = 0.021$
rotation in ϕ and ω , 0.5° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 3.1^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS (Sheldrick, 2015)	$h = -9 \rightarrow 9$
$T_{\text{min}} = 0.591$, $T_{\text{max}} = 0.647$	$k = -25 \rightarrow 25$
17189 measured reflections	$l = -9 \rightarrow 9$
2265 independent reflections	

Tabelle 75: Datenakquise zu *N*-(4'-Chlorophenyl)-4-jodsydnon.

Verfeinerung	
Refinement on F^2	Hydrogen site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	H-atom parameters constrained
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.009$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0097P)^2 + 0.372P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.022$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
$S = 1.12$	$\Delta_{\max} = 0.25 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
2265 reflections	$\Delta_{\min} = -0.20 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
128 parameters	Extinction correction: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kF_c[1 + 0.001xF_c^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
2 restraints	Extinction coefficient: 0.0035 (2)
Primary atom site location: heavy-atom method	Absolute structure: Flack x determined using 1114 quotients $[(I+)-(I-)]/[(I+)+(I-)]$ (Parsons, Flack and Wagner, Acta Cryst. B69 (2013) 249-259).
Secondary atom site location: difference Fourier map	Absolute structure parameter: -0.033 (6)

Tabelle 76: Datenverfeinerung von *N*-(4'-Chlorophenyl)-4-jodsydnon.

Details zur Rechnung

Data collection: *APEX2*; cell refinement: *SAINT*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[302].

Spezielle Details

Experimental. dx = 35 mm, 0.5 deg., 5+1 runs, 1957 frames, 3/5/6 sec./frame

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.0521 (2)	0.67242 (8)	0.4325 (3)	0.0176 (3)
N2	0.1815 (3)	0.62013 (10)	0.4857 (3)	0.0163 (4)
N3	0.2686 (3)	0.62737 (9)	0.3611 (3)	0.0120 (3)
C4	0.2085 (3)	0.67998 (11)	0.2322 (3)	0.0133 (4)
I4	0.29246	0.70361 (2)	0.00191 (2)	0.01474 (5)
C5	0.0646 (4)	0.71176 (13)	0.2765 (4)	0.0154 (5)
O5	-0.0387 (3)	0.76060 (10)	0.2096 (3)	0.0216 (4)
C6	0.4145 (3)	0.57873 (11)	0.3814 (3)	0.0130 (4)
C7	0.3656 (3)	0.51151 (11)	0.3597 (3)	0.0146 (4)
H7	0.2368	0.4978	0.3262	0.018*
C8	0.5091 (3)	0.46463 (11)	0.3878 (3)	0.0159 (4)
H8	0.4800	0.4182	0.3740	0.019*
C9	0.6950 (3)	0.48666 (12)	0.4363 (3)	0.0158 (4)
Cl9	0.87519	0.42770 (3)	0.47752 (9)	0.02474 (13)
C10	0.7431 (3)	0.55399 (12)	0.4552 (4)	0.0181 (5)
H10	0.8714	0.5678	0.4862	0.022*
C11	0.6007 (3)	0.60064 (11)	0.4281 (4)	0.0167 (4)
H11	0.6299	0.6470	0.4413	0.020*

Tabelle 77: Atomkoordinaten zu *N*-(4'-Chlorophenyl)-4-jodsydnnon.

Atomare Auslenkungsparameter [\AA^2]						
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0207 (8)	0.0186 (8)	0.0177 (8)	0.0043 (6)	0.0123 (7)	0.0029 (7)
N2	0.0169 (10)	0.0178 (9)	0.0178 (10)	0.0025 (7)	0.0109 (8)	0.0026 (8)
N3	0.0142 (9)	0.0110 (8)	0.0117 (8)	-0.0020 (7)	0.0065 (7)	-0.0002 (7)
C4	0.0163 (10)	0.0123 (10)	0.0125 (10)	-0.0001 (8)	0.0073 (8)	0.0000 (8)
I4	0.02042 (7)	0.01322 (7)	0.01436 (7)	0.00285 (8)	0.01101 (5)	0.00295 (8)
C5	0.0185 (12)	0.0165 (11)	0.0134 (11)	0.0006 (9)	0.0090 (9)	0.0002 (9)
O5	0.0274 (10)	0.0207 (9)	0.0207 (9)	0.0098 (8)	0.0139 (8)	0.0045 (8)
C6	0.0147 (10)	0.0141 (10)	0.0112 (10)	0.0008 (8)	0.0064 (8)	0.0012 (8)
C7	0.0152 (10)	0.0140 (10)	0.0138 (10)	-0.0029 (8)	0.0053 (8)	0.0004 (8)
C8	0.0218 (11)	0.0111 (10)	0.0127 (10)	-0.0003 (8)	0.0052 (8)	0.0009 (8)
C9	0.0177 (11)	0.0175 (11)	0.0118 (10)	0.0071 (9)	0.0057 (9)	0.0036 (9)
Cl9	0.0225 (3)	0.0254 (3)	0.0229 (3)	0.0121 (2)	0.0062 (2)	0.0041 (2)
C10	0.0139 (12)	0.0206 (11)	0.0193 (13)	-0.0017 (8)	0.0065 (9)	0.0033 (9)
C11	0.0165 (11)	0.0139 (10)	0.0180 (11)	-0.0030 (9)	0.0056 (9)	0.0021 (9)

Tabelle 78: Auslenkungsparameter zu *N*-(4'-Chlorophenyl)-4-jodsydnnon.

Bindungslängen [Å]			
O1-N2	1.378 (3)	C7-C8	1.391 (3)
O1-C5	1.398 (3)	C7-H7	0.9500
N2-N3	1.322 (3)	C8-C9	1.384 (3)
N3-C4	1.346 (3)	C8-H8	0.9500
N3-C6	1.439 (3)	C9-C10	1.388 (3)
C4-C5	1.415 (3)	C9-Cl9	1.741 (2)
C4-I4	2.053 (2)	C10-C11	1.383 (3)
C5-O5	1.220 (3)	C10-H10	0.9500
C6-C7	1.387 (3)	C11-H11	0.9500
C6-C11	1.387 (3)		

Tabelle 79: Bindungslängen zu *N*-(4'-Chlorophenyl)-4-jodsydnon.

Bindungswinkel [°]			
N2-O1-C5	111.48 (18)	C6-C7-H7	120.7
N3-N2-O1	103.65 (17)	C8-C7-H7	120.7
N2-N3-C4	114.96 (19)	C9-C8-C7	118.9 (2)
N2-N3-C6	116.36 (18)	C9-C8-H8	120.5
C4-N3-C6	128.68 (19)	C7-C8-H8	120.5
N3-C4-C5	105.8 (2)	C8-C9-C10	122.4 (2)
N3-C4-I4	126.59 (16)	C8-C9-Cl9	118.76 (18)
C5-C4-I4	127.38 (17)	C10-C9-Cl9	118.88 (18)
O5-C5-O1	120.9 (2)	C11-C10-C9	118.7 (2)
O5-C5-C4	135.0 (2)	C11-C10-H10	120.6
O1-C5-C4	104.07 (19)	C9-C10-H10	120.6
C7-C6-C11	122.2 (2)	C10-C11-C6	119.1 (2)
C7-C6-N3	118.9 (2)	C10-C11-H11	120.5
C11-C6-N3	118.8 (2)	C6-C11-H11	120.5
C6-C7-C8	118.6 (2)		

Tabelle 80: Bindungswinkel zu *N*-(4'-Chlorophenyl)-4-jodsydnon.

Torsionswinkel [°]			
C5-O1-N2-N3	-0.9 (2)	C4-N3-C6-C7	-123.9 (3)
O1-N2-N3-C4	0.4 (2)	N2-N3-C6-C11	-121.7 (2)
O1-N2-N3-C6	-179.89 (18)	C4-N3-C6-C11	58.0 (3)
N2-N3-C4-C5	0.2 (3)	C11-C6-C7-C8	0.6 (3)

Fortsetzung Tabelle 81			
C6-N3-C4-C5	-179.5 (2)	N3-C6-C7-C8	-177.4 (2)
N2-N3-C4-I4	-174.84 (16)	C6-C7-C8-C9	0.0 (3)
C6-N3-C4-I4	5.5 (3)	C7-C8-C9-C10	-0.9 (3)
N2-O1-C5-O5	-179.8 (2)	C7-C8-C9-C19	178.47 (17)
N2-O1-C5-C4	1.0 (3)	C8-C9-C10-C11	1.2 (3)
N3-C4-C5-O5	-179.8 (3)	C19-C9-C10-C11	-178.20 (18)
I4-C4-C5-O5	-4.8 (5)	C9-C10-C11-C6	-0.5 (3)
N3-C4-C5-O1	-0.7 (3)	C7-C6-C11-C10	-0.4 (3)
I4-C4-C5-O1	174.28 (15)	N3-C6-C11-C10	177.7 (2)
N2-N3-C6-C7	56.4 (3)		

Tabelle 81: Torsionswinkel zu *N*-(4'-Chlorophenyl)-4-jodsydnon.

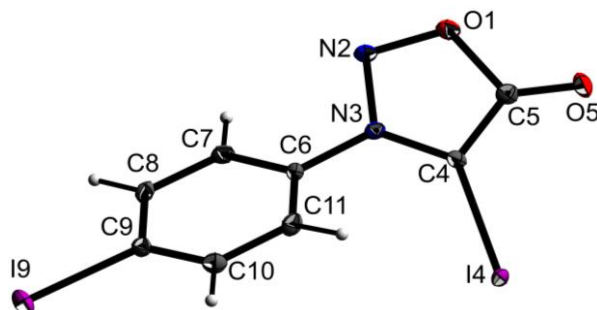
Wasserstoffbrücken [Å und °]				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C8-H8...I4 #1	0.95	3.15	3.981 (2)	147
C10-H10...O1 #2	0.95	2.62	3.394 (3)	139
C10-H10...N2 #2	0.95	2.59	3.519 (3)	166
C11-H11...I4 #3	0.95	3.19	4.136 (2)	172

Tabelle 82: Wasserstoffbrücken.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

(#1) $x, -y+1, z+1/2$ (#2) $x+1, y, z$ (#3) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$.

17.8 4-Jod-*N*-(4'-jodphenyl)sydnon (34)



Kristalldaten	
$\text{C}_8\text{H}_4\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2$	$F(000) = 752$
$M_r = 413.93$	$D_x = 2.726 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$ (no. 14)	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 7.0249 (5) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9912 reflections
$b = 21.3500 (13) \text{ \AA}$	$\theta = 2.9\text{--}27.5^\circ$
$c = 7.4940 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 6.21 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 116.199 (2)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 1008.49 (12) \text{ \AA}^3$	Blocks, orange
$Z = 4$	$0.40 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}$

Tabelle 83: Kristalldaten zu 4-Jod-*N*-(4'-jodphenyl)sydnon.

Datenakquise	
Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	2306 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	2282 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.037$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 3.2^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>SADABS</i> (Sheldrick, 2014)	$h = -9 \rightarrow 9$
$T_{\text{min}} = 0.210$, $T_{\text{max}} = 0.370$	$k = -27 \rightarrow 27$
21691 measured reflections	$l = -9 \rightarrow 9$

Tabelle 84: Datenakquise zu 4-Jod-*N*-(4'-jodphenyl)sydnon.

Verfeinerung	
Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.022$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.050$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 3.3892P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.38$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.002$
2306 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.84 \text{ e \AA}^{-3}$
128 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.68 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kFc[1+0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$)
Primary atom site location: heavy-atom method	Extinction coefficient: 0.0148 (4)

Tabelle 85: Datenverfeinerung von 4-Jod-*N*-(4'-jodphenyl)sydnon.

Details zur Rechnung

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[302].

Spezielle Details

Experimental. dx = 40 mm, 1 deg., 4+1 runs, 712 frames, 4 sec./frame

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalenisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2]				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.3075 (4)	0.65953 (12)	0.3854 (4)	0.0150 (5)
N2	0.4173 (5)	0.60491 (14)	0.3968 (5)	0.0139 (6)
N3	0.5177 (5)	0.61633 (13)	0.2864 (4)	0.0098 (5)
C4	0.4867 (5)	0.67427 (15)	0.2064 (5)	0.0093 (6)
I4	0.58606 (3)	0.71004 (2)	0.00625 (3)	0.01010 (9)
C5	0.3431 (6)	0.70409 (16)	0.2660 (5)	0.0122 (7)
O5	0.2538 (5)	0.75447 (12)	0.2339 (4)	0.0174 (5)
C6	0.6392 (5)	0.56403 (15)	0.2674 (5)	0.0086 (6)
C7	0.5556 (5)	0.50455 (16)	0.2565 (5)	0.0113 (6)
H7	0.4233	0.4990	0.2603	0.014*
C8	0.6681 (6)	0.45322 (16)	0.2400 (5)	0.0114 (6)
H8	0.6149	0.4120	0.2353	0.014*
C9	0.8593 (6)	0.46256 (16)	0.2303 (5)	0.0113 (6)
I9	1.02593 (4)	0.38387 (2)	0.20567 (3)	0.01398 (9)
C10	0.9419 (6)	0.52256 (17)	0.2430 (5)	0.0126 (7)
H10	1.0733	0.5284	0.2375	0.015*
C11	0.8318 (6)	0.57387 (16)	0.2638 (5)	0.0122 (7)
H11	0.8879	0.6150	0.2753	0.015*

Tabelle 86: Atomkoordinaten zu 4-Jod-*N*-(4'-jodphenyl)sydnon.

Atomare Auslenkungsparameter [\AA^2]						
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0169 (13)	0.0147 (12)	0.0192 (14)	0.0004 (10)	0.0133 (11)	0.0001 (10)
N2	0.0168 (15)	0.0136 (14)	0.0181 (16)	0.0003 (12)	0.0139 (13)	0.0015 (12)
N3	0.0099 (13)	0.0099 (13)	0.0121 (14)	-0.0024 (10)	0.0071 (12)	-0.0002 (10)
C4	0.0100 (15)	0.0091 (15)	0.0110 (16)	-0.0034 (12)	0.0066 (13)	-0.0033 (12)
I4	0.01320 (13)	0.00716 (12)	0.01308 (13)	-0.00130 (7)	0.00866 (9)	0.00059 (7)
C5	0.0119 (16)	0.0115 (16)	0.0160 (17)	-0.0043 (13)	0.0087 (14)	-0.0023 (13)
O5	0.0219 (14)	0.0100 (12)	0.0272 (15)	0.0023 (10)	0.0171 (12)	-0.0006 (10)
C6	0.0100 (15)	0.0076 (14)	0.0088 (15)	0.0008 (12)	0.0048 (13)	0.0007 (11)
C7	0.0097 (15)	0.0133 (16)	0.0126 (16)	-0.0008 (12)	0.0066 (13)	0.0009 (12)
C8	0.0143 (16)	0.0082 (15)	0.0109 (16)	-0.0022 (12)	0.0050 (14)	0.0006 (12)
C9	0.0123 (16)	0.0118 (15)	0.0100 (16)	0.0029 (12)	0.0050 (13)	0.0011 (12)
I9	0.01243 (13)	0.01255 (13)	0.01596 (14)	0.00253 (8)	0.00535 (10)	-0.00304 (8)
C10	0.0107 (15)	0.0144 (17)	0.0134 (17)	-0.0012 (13)	0.0061 (14)	-0.0003 (13)
C11	0.0114 (16)	0.0105 (15)	0.0148 (17)	-0.0024 (13)	0.0059 (14)	0.0009 (12)

Tabelle 87: Auslenkungsparameter zu 4-Jod-*N*-(4'-jodphenyl)sydnnon.

Bindungslängen [\AA]			
O1-N2	1.380 (4)	C7-C8	1.388 (5)
O1-C5	1.402 (4)	C7-H7	0.9500
N2-N3	1.325 (4)	C8-C9	1.391 (5)
N3-C4	1.350 (4)	C8-H8	0.9500
N3-C6	1.450 (4)	C9-C10	1.392 (5)
C4-C5	1.421 (5)	C9-I9	2.102 (3)
C4-I4	2.060 (3)	C10-C11	1.389 (5)
C5-O5	1.214 (4)	C10-H10	0.9500
C6-C11	1.382 (5)	C11-H11	0.9500
C6-C7	1.386 (5)		

Tabelle 88: Bindungslängen zu 4-Jod-*N*-(4'-jodphenyl)sydnnon.

Bindungswinkel [°]			
N2-O1-C5	111.2 (3)	C6-C7-H7	120.5
N3-N2-O1	104.0 (3)	C8-C7-H7	120.5
N2-N3-C4	114.8 (3)	C7-C8-C9	119.5 (3)
N2-N3-C6	114.7 (3)	C7-C8-H8	120.3
C4-N3-C6	130.5 (3)	C9-C8-H8	120.3
N3-C4-C5	105.6 (3)	C8-C9-C10	120.7 (3)
N3-C4-I4	128.5 (2)	C8-C9-I9	118.6 (2)
C5-C4-I4	125.3 (3)	C10-C9-I9	120.7 (3)
O5-C5-O1	120.4 (3)	C11-C10-C9	119.8 (3)
O5-C5-C4	135.3 (3)	C11-C10-H10	120.1
O1-C5-C4	104.3 (3)	C9-C10-H10	120.1
C11-C6-C7	122.1 (3)	C6-C11-C10	118.8 (3)
C11-C6-N3	120.6 (3)	C6-C11-H11	120.6
C7-C6-N3	117.3 (3)	C10-C11-H11	120.6
C6-C7-C8	119.1 (3)		

Tabelle 89: Bindungswinkel zu 4-Jod-*N*-(4'-jodphenyl)sydnnon.

Torsionswinkel [°]			
C5-O1-N2-N3	0.1 (4)	C4-N3-C6-C11	38.7 (5)
O1-N2-N3-C4	1.3 (4)	N2-N3-C6-C7	36.2 (4)
O1-N2-N3-C6	-177.4 (3)	C4-N3-C6-C7	-142.3 (4)
N2-N3-C4-C5	-2.1 (4)	C11-C6-C7-C8	-0.5 (5)
C6-N3-C4-C5	176.4 (3)	N3-C6-C7-C8	-179.5 (3)
N2-N3-C4-I4	-173.8 (2)	C6-C7-C8-C9	-1.4 (5)
C6-N3-C4-I4	4.6 (5)	C7-C8-C9-C10	1.9 (5)
N2-O1-C5-O5	177.7 (3)	C7-C8-C9-I9	179.9 (3)
N2-O1-C5-C4	-1.3 (4)	C8-C9-C10-C11	-0.6 (5)
N3-C4-C5-O5	-176.8 (4)	I9-C9-C10-C11	-178.5 (3)
I4-C4-C5-O5	-4.8 (6)	C7-C6-C11-C10	1.8 (5)
N3-C4-C5-O1	1.9 (4)	N3-C6-C11-C10	-179.2 (3)
I4-C4-C5-O1	174.0 (2)	C9-C10-C11-C6	-1.3 (5)
N2-N3-C6-C11	-142.9 (3)		

Tabelle 90: Torsionswinkel zu 4-Jod-*N*-(4'-jodphenyl)sydnnon.

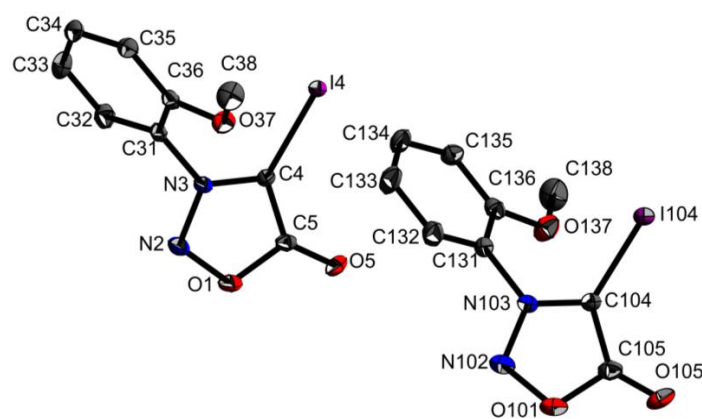
Wasserstoffbrücken [Å und °]				
D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(DHA)
C8-H8···I4 #1	0.95	3.13	3.979 (3)	150
C11-H11···I4	0.95	2.98	3.495 (3)	115

Tabelle 91: Wasserstoffbrücken.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

(#1) -x+1, -y+1, -z.

17.9 4-Jod-N-(2'-methoxyphenyl)sydnon (35)



Kristalldaten	
$C_9H_7IN_2O_3$	$F(000) = 1216$
$M_r = 318.07$	$D_x = 1.994 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/c$ (no. 14)	Mo $K\alpha$ radiation. $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$
$a = 15.3695 (8) \text{ Å}$	Cell parameters from 9785 reflections
$b = 12.1816 (6) \text{ Å}$	$\theta = 2.5\text{--}27.5^\circ$
$c = 11.9219 (6) \text{ Å}$	$\mu = 3.01 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 108.274 (2)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 2119.51 (19) \text{ Å}^3$	Blocks, colourless
$Z = 8$	$0.26 \times 0.20 \times 0.08 \text{ mm}$

Tabelle 92: Kristalldaten zu 4-Jod-N-(2'-methoxyphenyl)sydnon.

Datenakquise	
Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	4875 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	4270 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: 10.4167 pixels mm ⁻¹	$R_{\text{int}} = 0.028$
rotation in ϕ and ω , 1°, shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.2^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>SADABS</i> (Sheldrick, 2014)	$h = -19 \rightarrow 19$
$T_{\text{min}} = 0.589$, $T_{\text{max}} = 0.746$	$k = -15 \rightarrow 15$
46904 measured reflections	$l = -15 \rightarrow 15$

Tabelle 93: Datenakquise zu 4-Jod-*N*-(2'-methoxyphenyl)sydnon.

Verfeinerung	
Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.022$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.039$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 3.4653P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.23$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.003$
4875 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.80 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
274 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.42 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kF_c[1 + 0.001xF_c^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.00177 (7)

Tabelle 94: Datenverfeinerung von 4-Jod-*N*-(2'-methoxyphenyl)sydnon.

Details zur Rechnung

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[302].

Spezielle Details

Experimental. dx = 40 mm, 1 deg., 5+1 runs, 704 frames, 6 sec./frame

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances,

angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalenisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.62107 (13)	0.48891 (15)	0.56210 (15)	0.0220 (4)
N2	0.58597 (16)	0.56457 (18)	0.47302 (18)	0.0218 (5)
N3	0.58817 (14)	0.51285 (17)	0.37694 (17)	0.0152 (4)
C31	0.56216 (17)	0.5747 (2)	0.2682 (2)	0.0161 (5)
C32	0.61728 (18)	0.6613 (2)	0.2585 (2)	0.0211 (5)
H32	0.6699	0.6800	0.3227	0.025*
C33	0.59505 (19)	0.7204 (2)	0.1543 (2)	0.0232 (6)
H33	0.6321	0.7805	0.1463	0.028*
C34	0.51846 (17)	0.6914 (2)	0.0619 (2)	0.0200 (5)
H34	0.5040	0.7312	-0.0101	0.024*
C35	0.46231 (18)	0.6052 (2)	0.0720 (2)	0.0187 (5)
H35	0.4099	0.5867	0.0075	0.022*
C36	0.48303 (17)	0.5458 (2)	0.1768 (2)	0.0168 (5)
O37	0.43247 (12)	0.46222 (15)	0.19898 (15)	0.0214 (4)
C38	0.34476 (19)	0.4432 (2)	0.1130 (2)	0.0278 (6)
H38A	0.3091	0.5113	0.0994	0.042*
H38B	0.3120	0.3864	0.1420	0.042*
H38C	0.3532	0.4188	0.0388	0.042*
C4	0.62138 (17)	0.41003 (19)	0.3946 (2)	0.0146 (5)
I4	0.64370 (2)	0.30928 (2)	0.26826 (2)	0.01493 (5)
C5	0.64402 (17)	0.3904 (2)	0.5172 (2)	0.0158 (5)
O5	0.67736 (12)	0.31413 (15)	0.58233 (14)	0.0193 (4)
O101	0.87476 (14)	0.50732 (17)	0.45830 (16)	0.0276 (4)
N102	0.90352 (17)	0.4306 (2)	0.3922 (2)	0.0279 (5)
N103	0.89893 (15)	0.48382 (17)	0.29447 (18)	0.0184 (4)
C131	0.92195 (18)	0.4226 (2)	0.2034 (2)	0.0184 (5)
C132	0.86212 (19)	0.3441 (2)	0.1411 (2)	0.0245 (6)
H132	0.8062	0.3307	0.1569	0.029*
C133	0.8845 (2)	0.2846 (2)	0.0549 (3)	0.0279 (6)

Fortsetzung Tabelle 95				
H133	0.8440	0.2299	0.0108	0.033*
C134	0.96652 (19)	0.3058 (2)	0.0337 (2)	0.0243 (6)
H134	0.9820	0.2649	-0.0253	0.029*
C135	1.02667 (18)	0.3857 (2)	0.0969 (2)	0.0197 (5)
H135	1.0825	0.3994	0.0809	0.024*
C136	1.00475 (17)	0.4453 (2)	0.1836 (2)	0.0186 (5)
O137	1.05754 (13)	0.52415 (16)	0.25264 (17)	0.0261 (4)
C138	1.14740 (19)	0.5393 (3)	0.2437 (3)	0.0323 (7)
H13A	1.1815	0.4701	0.2621	0.048*
H13B	1.1796	0.5960	0.2997	0.048*
H13C	1.1427	0.5621	0.1632	0.048*
C104	0.87061 (17)	0.5885 (2)	0.2900 (2)	0.0176 (5)
I104	0.85241 (2)	0.69235 (2)	0.14918 (2)	0.01718 (5)
C105	0.85346 (18)	0.6073 (2)	0.3982 (2)	0.0198 (5)
O105	0.82493 (13)	0.68511 (17)	0.44096 (15)	0.0255 (4)

Tabelle 95: Atomkoordinaten zu 4-Jod-N-(2'-methoxyphenyl)sydnon.

Atomare Auslenkungsparameter [\AA^2]						
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0297 (10)	0.0241 (10)	0.0118 (8)	0.0016 (8)	0.0058 (7)	-0.0019 (7)
N2	0.0301 (13)	0.0199 (11)	0.0148 (10)	0.0048 (9)	0.0061 (9)	-0.0032 (9)
N3	0.0190 (11)	0.0145 (10)	0.0118 (10)	0.0006 (8)	0.0043 (8)	-0.0021 (8)
C31	0.0210 (13)	0.0125 (11)	0.0144 (11)	0.0053 (10)	0.0047 (10)	0.0002 (9)
C32	0.0207 (13)	0.0182 (13)	0.0213 (13)	0.0016 (10)	0.0020 (11)	0.0005 (10)
C33	0.0225 (14)	0.0179 (13)	0.0286 (14)	0.0013 (10)	0.0072 (11)	0.0060 (11)
C34	0.0238 (13)	0.0174 (12)	0.0186 (12)	0.0078 (11)	0.0066 (10)	0.0047 (10)
C35	0.0191 (13)	0.0200 (13)	0.0151 (12)	0.0055 (10)	0.0029 (10)	0.0000 (10)
C36	0.0193 (12)	0.0144 (12)	0.0178 (12)	0.0034 (10)	0.0072 (10)	-0.0023 (10)
O37	0.0212 (9)	0.0222 (9)	0.0177 (9)	-0.0037 (8)	0.0015 (7)	0.0009 (7)
C38	0.0199 (14)	0.0310 (16)	0.0278 (14)	-0.0031 (12)	0.0007 (11)	0.0014 (12)
C4	0.0178 (12)	0.0135 (11)	0.0121 (11)	0.0006 (9)	0.0043 (9)	0.0007 (9)
I4	0.01995 (9)	0.01394 (8)	0.01131 (8)	0.00183 (6)	0.00549 (6)	-0.00050 (6)
C5	0.0159 (12)	0.0189 (12)	0.0129 (11)	-0.0042 (10)	0.0049 (9)	-0.0024 (10)
O5	0.0209 (9)	0.0223 (9)	0.0133 (8)	-0.0035 (8)	0.0034 (7)	0.0051 (7)

Fortsetzung Tabelle 96						
O101	0.0381 (12)	0.0318 (11)	0.0169 (9)	0.0001 (9)	0.0141 (9)	0.0026 (8)
N102	0.0391 (14)	0.0281 (13)	0.0208 (11)	0.0022 (11)	0.0156 (11)	0.0058 (10)
N103	0.0235 (12)	0.0188 (11)	0.0145 (10)	-0.0020 (9)	0.0082 (9)	0.0016 (8)
C131	0.0248 (14)	0.0148 (12)	0.0174 (12)	0.0018 (10)	0.0090 (10)	0.0009 (10)
C132	0.0261 (15)	0.0200 (13)	0.0313 (15)	-0.0044 (11)	0.0147 (12)	-0.0035 (11)
C133	0.0287 (15)	0.0232 (14)	0.0330 (15)	-0.0083 (12)	0.0116 (12)	-0.0113 (12)
C134	0.0281 (14)	0.0213 (13)	0.0258 (13)	0.0021 (12)	0.0118 (11)	-0.0062 (11)
C135	0.0181 (13)	0.0220 (13)	0.0201 (13)	0.0007 (10)	0.0074 (10)	-0.0007 (10)
C136	0.0188 (13)	0.0181 (13)	0.0171 (12)	0.0002 (10)	0.0030 (10)	0.0038 (10)
O137	0.0212 (10)	0.0305 (11)	0.0266 (10)	-0.0063 (8)	0.0074 (8)	-0.0089 (8)
C138	0.0189 (14)	0.0357 (17)	0.0403 (17)	-0.0071 (12)	0.0065 (13)	-0.0051 (14)
C104	0.0218 (13)	0.0182 (12)	0.0140 (12)	-0.0016 (10)	0.0074 (10)	-0.0005 (10)
I104	0.02142 (9)	0.01771 (9)	0.01363 (8)	0.00007 (7)	0.00724 (6)	0.00048 (6)
C105	0.0184 (13)	0.0256 (14)	0.0147 (12)	-0.0051 (11)	0.0041 (10)	-0.0015 (10)
O105	0.0255 (10)	0.0346 (11)	0.0173 (9)	-0.0026 (9)	0.0081 (8)	-0.0103 (8)

Tabelle 96: Auslenkungsparameter zu 4-Jod-*N*-(2'-methoxyphenyl)sydnon.

Bindungslängen [Å]			
O1-N2	1.382 (3)	O101-N102	1.381 (3)
O1-C5	1.403 (3)	O101-C105	1.398 (3)
N2-N3	1.317 (3)	N102-N103	1.316 (3)
N3-C4	1.344 (3)	N103-C104	1.343 (3)
N3-C31	1.444 (3)	N103-C131	1.449 (3)
C31-C32	1.380 (4)	C131-C132	1.373 (4)
C31-C36	1.400 (3)	C131-C136	1.393 (4)
C32-C33	1.383 (4)	C132-C133	1.386 (4)
C32-H32	0.9500	C132-H132	0.9500
C33-C34	1.383 (4)	C133-C134	1.386 (4)
C33-H33	0.9500	C133-H133	0.9500
C34-C35	1.388 (4)	C134-C135	1.390 (4)
C34-H34	0.9500	C134-H134	0.9500
C35-C36	1.392 (3)	C135-C136	1.388 (4)
C35-H35	0.9500	C135-H135	0.9500
C36-O37	1.356 (3)	C136-O137	1.356 (3)
O37-C38	1.434 (3)	O137-C138	1.430 (3)
C38-H38A	0.9800	C138-H13A	0.9800
C38-H38B	0.9800	C138-H13B	0.9800
C38-H38C	0.9800	C138-H13C	0.9800

Fortsetzung Tabelle 97			
C4-C5	1.413 (3)	C104-C105	1.414 (3)
C4-I4	2.054 (2)	C104-I104	2.050 (2)
C5-O5	1.216 (3)	C105-O105	1.221 (3)

Tabelle 97: Bindungslängen zu 4-Jod-*N*-(2'-methoxyphenyl)sydnon.

Bindungswinkel [°]			
N2-O1-C5	111.21 (17)	N102-O101-C105	111.27 (18)
N3-N2-O1	103.83 (19)	N103-N102-O101	103.5 (2)
N2-N3-C4	114.9 (2)	N102-N103-C104	115.5 (2)
N2-N3-C31	117.1 (2)	N102-N103-C131	116.9 (2)
C4-N3-C31	127.8 (2)	C104-N103-C131	127.7 (2)
C32-C31-C36	122.3 (2)	C132-C131-C136	122.6 (2)
C32-C31-N3	118.0 (2)	C132-C131-N103	119.0 (2)
C36-C31-N3	119.7 (2)	C136-C131-N103	118.4 (2)
C31-C32-C33	119.2 (2)	C131-C132-C133	119.1 (3)
C31-C32-H32	120.4	C131-C132-H132	120.5
C33-C32-H32	120.4	C133-C132-H132	120.5
C34-C33-C32	119.4 (2)	C134-C133-C132	119.3 (3)
C34-C33-H33	120.3	C134-C133-H133	120.4
C32-C33-H33	120.3	C132-C133-H133	120.4
C33-C34-C35	121.5 (2)	C133-C134-C135	121.3 (2)
C33-C34-H34	119.3	C133-C134-H134	119.3
C35-C34-H34	119.3	C135-C134-H134	119.3
C34-C35-C36	119.8 (2)	C136-C135-C134	119.6 (2)
C34-C35-H35	120.1	C136-C135-H135	120.2
C36-C35-H35	120.1	C134-C135-H135	120.2
O37-C36-C35	125.5 (2)	O137-C136-C135	125.7 (2)
O37-C36-C31	116.6 (2)	O137-C136-C131	116.2 (2)
C35-C36-C31	117.8 (2)	C135-C136-C131	118.1 (2)
C36-O37-C38	116.7 (2)	C136-O137-C138	117.0 (2)
O37-C38-H38A	109.5	O137-C138-H13A	109.5
O37-C38-H38B	109.5	O137-C138-H13B	109.5
H38A-C38-H38B	109.5	H13A-C138-H13B	109.5
O37-C38-H38C	109.5	O137-C138-H13C	109.5
H38A-C38-H38C	109.5	H13A-C138-H13C	109.5

Fortsetzung Tabelle 98			
H38B-C38-H38C	109.5	H13B-C138-H13C	109.5
N3-C4-C5	106.2 (2)	N103-C104-C105	105.6 (2)
N3-C4-I4	125.75 (17)	N103-C104-I104	125.30 (18)
C5-C4-I4	127.90 (18)	C105-C104-I104	129.08 (19)
O5-C5-O1	121.1 (2)	O105-C105-O101	121.3 (2)
O5-C5-C4	135.0 (2)	O105-C105-C104	134.5 (3)
O1-C5-C4	103.9 (2)	O101-C105-C104	104.2 (2)

Tabelle 98: Bindungswinkel zu 4-Jod-*N*-(2'-methoxyphenyl)sydnon.

Torsionswinkel [°]			
C5-O1-N2-N3	-0.3 (3)	C105-O101-N102-N103	-0.3 (3)
O1-N2-N3-C4	0.1 (3)	O101-N102-N103-C104	0.5 (3)
O1-N2-N3-C31	-175.1 (2)	O101-N102-N103-C131	-177.6 (2)
N2-N3-C31-C32	65.7 (3)	N102-N103-C131-C132	71.9 (3)
C4-N3-C31-C32	-108.8 (3)	C104-N103-C131-C132	-106.0 (3)
N2-N3-C31-C36	-114.3 (3)	N102-N103-C131-C136	-107.4 (3)
C4-N3-C31-C36	71.2 (3)	C104-N103-C131-C136	74.7 (3)
C36-C31-C32-C33	-1.4 (4)	C136-C131-C132-C133	0.0 (4)
N3-C31-C32-C33	178.6 (2)	N103-C131-C132-C133	-179.3 (2)
C31-C32-C33-C34	-0.3 (4)	C131-C132-C133-C134	0.0 (4)
C32-C33-C34-C35	1.2 (4)	C132-C133-C134-C135	-0.2 (4)
C33-C34-C35-C36	-0.3 (4)	C133-C134-C135-C136	0.4 (4)
C34-C35-C36-O37	178.0 (2)	C134-C135-C136-O137	179.0 (2)
C34-C35-C36-C31	-1.4 (4)	C134-C135-C136-C131	-0.3 (4)
C32-C31-C36-O37	-177.2 (2)	C132-C131-C136-O137	-179.3 (2)
N3-C31-C36-O37	2.8 (3)	N103-C131-C136-O137	0.0 (3)
C32-C31-C36-C35	2.2 (4)	C132-C131-C136-C135	0.2 (4)
N3-C31-C36-C35	-177.7 (2)	N103-C131-C136-C135	179.5 (2)
C35-C36-O37-C38	-8.5 (4)	C135-C136-O137-C138	-6.8 (4)
C31-C36-O37-C38	170.9 (2)	C131-C136-O137-C138	172.6 (2)
N2-N3-C4-C5	0.1 (3)	N102-N103-C104-C105	-0.5 (3)
C31-N3-C4-C5	174.7 (2)	C131-N103-C104-C105	177.4 (2)
N2-N3-C4-I4	-175.27 (18)	N102-N103-C104-I104	-178.13 (19)
C31-N3-C4-I4	-0.7 (4)	C131-N103-C104-I104	-0.2 (4)

Fortsetzung Tabelle 99			
N2-O1-C5-O5	178.9 (2)	N102-O101-C105-O105	178.5 (2)
N2-O1-C5-C4	0.3 (3)	N102-O101-C105-C104	0.0 (3)
N3-C4-C5-O5	-178.5 (3)	N103-C104-C105-O105	-177.9 (3)
I4-C4-C5-O5	-3.2 (4)	I104-C104-C105-O105	-0.4 (5)
N3-C4-C5-O1	-0.2 (3)	N103-C104-C105-O101	0.2 (3)
I4-C4-C5-O1	175.00 (17)	I104-C104-C105-O101	177.77 (18)

Tabelle 99: Torsionswinkel zu 4-Jod-*N*-(2'-methoxyphenyl)sydnnon.

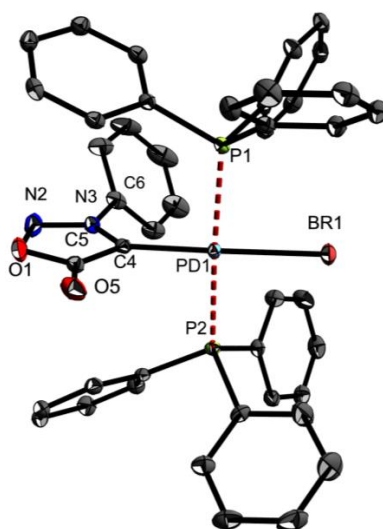
Wasserstoffbrücken [Å und °]				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C32-H32...O105	0.95	2.36	3.263 (3)	159
C132-H132...I4	0.95	3.19	4.115 (3)	167
C132-H132...O5 #1	0.95	2.59	3.320 (3)	134
C138-H13B...O5 #2	0.98	2.46	3.353 (3)	151

Tabelle 100: Wasserstoffbrücken.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

(#1) $x, -y+1/2, z-1/2$ (#2) $-x+2, -y+1, -z+1$.

17.10 *trans*-Brom-[*N*-(phenyl)sydnnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II) (56.b)



Kristalldaten, Messbedingungen und Verfeinerung	
Empirical formula	C ₄₄ H ₃₅ BrN ₂ O ₂ P ₂ Pd
Formula weight	871.99
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (no.14)
Unit cell dimensions	a = 11.8099(9) Å, α = 90 ° b = 17.9947(14) Å, β = 100.544(7) ° c = 17.1796(7) Å, γ = 90 °
Volume	3589.3(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.614 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.762 mm ⁻¹
F(000)	1760
Crystal size	0.35 x 0.30 x 0.20 mm
Theta range for data collection	2.94 ° to 27.48 °
Limiting indices	-15<=h<=15, -23<=k<=23, -22<=l<=22
Reflections collected / unique	69335 / 8212 [R(int) = 0.0240]
Completeness to theta	27.48 99.7%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6942 and 0.6338
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8212 / 0 / 469
Goodness-of-fit on F ²	1.145
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0227, wR2 = 0.0476
R indices (all data)	R1 = 0.0299, wR2 = 0.0507
Largest diff. peak and hole	0.430 and -0.429 e Å ⁻³

Tabelle 101: Daten zu *trans*-Brom-[*N*-(phenyl)sydnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II).

Atomkoordinaten (·10 ⁴) und äquivaltenisotrope Auslenkungsparameter [Å ² ·10 ³]				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Br(1)	3055(1)	4111(1)	6200(1)	20(1)
Pd(1)	2805(1)	2743(1)	6157(1)	10(1)
O(1)	2511(1)	438(1)	5734(1)	26(1)
N(2)	2533(2)	441(1)	6543(1)	26(1)
N(3)	2613(1)	1158(1)	6716(1)	17(1)
C(4)	2648(2)	1637(1)	6116(1)	13(1)
C(5)	2578(2)	1165(1)	5446(1)	18(1)
O(5)	2588(1)	1264(1)	4743(1)	25(1)

Fortsetzung Tabelle 102

C(6)	2730(2)	1344(1)	7544(1)	20(1)
C(7)	1986(2)	1851(1)	7779(1)	23(1)
C(8)	2152(2)	2073(2)	8568(1)	33(1)
C(9)	3040(2)	1774(2)	9108(1)	39(1)
C(10)	3751(2)	1246(2)	8874(1)	38(1)
C(11)	3608(2)	1022(1)	8084(1)	29(1)
P(1)	4819(1)	2661(1)	6536(1)	11(1)
C(12)	5653(2)	3129(1)	5878(1)	14(1)
C(13)	6123(2)	2734(1)	5318(1)	18(1)
C(14)	6703(2)	3097(1)	4796(1)	22(1)
C(15)	6842(2)	3862(1)	4837(1)	21(1)
C(16)	6387(2)	4262(1)	5396(1)	21(1)
C(17)	5795(2)	3904(1)	5914(1)	17(1)
C(18)	5297(2)	3098(1)	7493(1)	13(1)
C(19)	4531(2)	3158(1)	8017(1)	16(1)
C(20)	4884(2)	3477(1)	8760(1)	20(1)
C(21)	6000(2)	3734(1)	8977(1)	21(1)
C(22)	6777(2)	3661(1)	8466(1)	21(1)
C(23)	6429(2)	3339(1)	7726(1)	18(1)
C(24)	5409(2)	1723(1)	6679(1)	14(1)
C(25)	5202(2)	1205(1)	6059(1)	16(1)
C(26)	5585(2)	481(1)	6172(1)	19(1)
C(27)	6169(2)	250(1)	6911(1)	21(1)
C(28)	6371(2)	753(1)	7528(1)	19(1)
C(29)	5998(2)	1486(1)	7418(1)	16(1)
P(2)	786(1)	2886(1)	5872(1)	12(1)
C(30)	312(2)	3466(1)	6624(1)	15(1)
C(31)	-802(2)	3759(1)	6504(1)	19(1)
C(32)	-1150(2)	4196(1)	7085(1)	23(1)
C(33)	-404(2)	4333(1)	7793(1)	25(1)
C(34)	693(2)	4036(1)	7922(1)	25(1)
C(35)	1054(2)	3611(1)	7337(1)	19(1)
C(36)	-82(2)	2045(1)	5845(1)	14(1)
C(37)	1(2)	1503(1)	5273(1)	17(1)
C(38)	-693(2)	876(1)	5207(1)	20(1)
C(39)	-1458(2)	769(1)	5719(1)	22(1)

Fortsetzung Tabelle 102

C(40)	-1537(2)	1296(1)	6295(1)	22(1)
C(41)	-855(2)	1932(1)	6358(1)	18(1)
C(42)	199(2)	3332(1)	4926(1)	17(1)
C(43)	-542(2)	2980(1)	4317(1)	22(1)
C(44)	-931(2)	3340(1)	3601(1)	27(1)
C(45)	-594(2)	4053(1)	3487(1)	33(1)
C(46)	123(3)	4409(2)	4090(2)	54(1)
C(47)	517(3)	4055(1)	4804(2)	44(1)
H(7)	1364	2047	7406	28
H(8)	1653	2430	8733	39
H(9)	3163	1933	9644	46
H(10)	4347	1032	9254	46
H(11)	4099	658	7921	35
H(13)	6046	2208	5292	22
H(14)	7006	2821	4410	26
H(15)	7247	4110	4484	26
H(16)	6482	4786	5425	25
H(17)	5485	4183	6295	21
H(19)	3764	2981	7867	19
H(20)	4359	3518	9116	24
H(21)	6237	3963	9479	25
H(22)	7547	3830	8622	25
H(23)	6964	3283	7378	22
H(25)	4793	1354	5555	19
H(26)	5449	138	5744	23
H(27)	6427	-249	6990	25
H(28)	6769	597	8033	23
H(29)	6145	1826	7847	19
H(31)	-1322	3660	6024	22
H(32)	-1904	4401	6997	27
H(33)	-647	4631	8188	30
H(34)	1200	4123	8410	30
H(35)	1814	3416	7425	23
H(37)	537	1565	4928	21
H(38)	-642	518	4809	24
H(39)	-1927	337	5675	26

Fortsetzung Tabelle 102				
H(40)	-2058	1223	6649	26
H(41)	-917	2292	6753	22
H(43)	-787	2486	4389	27
H(44)	-1434	3090	3190	32
H(45)	-853	4298	2997	39
H(46)	353	4906	4017	65
H(47)	1013	4312	5215	53

Tabelle 102: Atomkoordinaten zu *trans*-Brom-[*N*-(phenyl)sydnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II).

Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]						
	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Br(1)	21(1)	11(1)	29(1)	-2(1)	6(1)	-1(1)
Pd(1)	12(1)	10(1)	10(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
O(1)	24(1)	14(1)	39(1)	-7(1)	7(1)	-4(1)
N(2)	27(1)	15(1)	36(1)	3(1)	8(1)	-2(1)
N(3)	14(1)	14(1)	23(1)	3(1)	4(1)	-3(1)
C(4)	10(1)	14(1)	16(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(5)	12(1)	16(1)	25(1)	-5(1)	1(1)	-1(1)
O(5)	23(1)	32(1)	20(1)	-10(1)	4(1)	-2(1)
C(6)	18(1)	23(1)	18(1)	8(1)	2(1)	-8(1)
C(7)	21(1)	33(1)	17(1)	6(1)	3(1)	-3(1)
C(8)	32(1)	49(2)	19(1)	1(1)	10(1)	-8(1)
C(9)	33(1)	67(2)	16(1)	7(1)	4(1)	-17(1)
C(10)	27(1)	57(2)	26(1)	24(1)	-7(1)	-12(1)
C(11)	19(1)	34(1)	34(1)	18(1)	2(1)	-4(1)
P(1)	12(1)	12(1)	10(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
C(12)	13(1)	18(1)	12(1)	3(1)	1(1)	-2(1)
C(13)	21(1)	18(1)	17(1)	-1(1)	4(1)	-4(1)
C(14)	23(1)	28(1)	17(1)	-2(1)	9(1)	-3(1)
C(15)	19(1)	29(1)	17(1)	7(1)	4(1)	-5(1)
C(16)	20(1)	18(1)	23(1)	5(1)	1(1)	-2(1)
C(17)	18(1)	17(1)	17(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C(18)	17(1)	11(1)	11(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(19)	17(1)	16(1)	15(1)	1(1)	2(1)	1(1)

Fortsetzung Tabelle 103						
C(20)	28(1)	20(1)	12(1)	0(1)	5(1)	5(1)
C(21)	33(1)	15(1)	13(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
C(22)	23(1)	18(1)	19(1)	0(1)	-3(1)	-8(1)
C(23)	19(1)	20(1)	16(1)	0(1)	4(1)	-5(1)
C(24)	12(1)	14(1)	15(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
C(25)	14(1)	17(1)	15(1)	1(1)	2(1)	-3(1)
C(26)	21(1)	15(1)	21(1)	-4(1)	3(1)	-5(1)
C(27)	20(1)	14(1)	27(1)	4(1)	3(1)	0(1)
C(28)	20(1)	19(1)	18(1)	5(1)	1(1)	-1(1)
C(29)	15(1)	18(1)	15(1)	0(1)	3(1)	-3(1)
P(2)	12(1)	13(1)	11(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(30)	17(1)	14(1)	15(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
C(31)	16(1)	17(1)	22(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(32)	19(1)	18(1)	34(1)	-2(1)	10(1)	1(1)
C(33)	29(1)	23(1)	27(1)	-7(1)	14(1)	-2(1)
C(34)	25(1)	31(1)	19(1)	-7(1)	5(1)	-2(1)
C(35)	17(1)	23(1)	17(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
C(36)	11(1)	15(1)	14(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
C(37)	15(1)	19(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	3(1)
C(38)	20(1)	16(1)	22(1)	-4(1)	-3(1)	2(1)
C(39)	20(1)	15(1)	27(1)	3(1)	-1(1)	-3(1)
C(40)	21(1)	22(1)	22(1)	4(1)	6(1)	-4(1)
C(41)	20(1)	18(1)	16(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
C(42)	18(1)	18(1)	15(1)	4(1)	3(1)	3(1)
C(43)	23(1)	25(1)	18(1)	2(1)	1(1)	1(1)
C(44)	26(1)	38(1)	16(1)	2(1)	-1(1)	5(1)
C(45)	34(1)	40(1)	23(1)	16(1)	-1(1)	3(1)
C(46)	70(2)	35(2)	47(2)	26(1)	-20(2)	-18(1)
C(47)	56(2)	29(1)	37(1)	12(1)	-19(1)	-17(1)

Tabelle 103: Auslenkungsparameter zu *trans*-Brom-[*N*-(phenyl)sydnnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II).

Bindungslängen [Å]			
Br(1)-Pd(1)	2.4778(3)	C(24)-C(29)	1.397(3)
Pd(1)-C(4)	1.9991(18)	C(24)-C(25)	1.402(3)
Pd(1)-P(1)	2.3534(5)	C(25)-C(26)	1.382(3)
Pd(1)-P(2)	2.3584(5)	C(25)-H(25)	0.9500
O(1)-N(2)	1.385(2)	C(26)-C(27)	1.393(3)
O(1)-C(5)	1.406(2)	C(26)-H(26)	0.9500
N(2)-N(3)	1.324(2)	C(27)-C(28)	1.380(3)
N(3)-C(4)	1.350(2)	C(27)-H(27)	0.9500
N(3)-C(6)	1.443(3)	C(28)-C(29)	1.393(3)
C(4)-C(5)	1.421(3)	C(28)-H(28)	0.9500
C(5)-O(5)	1.222(2)	C(29)-H(29)	0.9500
C(6)-C(7)	1.377(3)	P(2)-C(36)	1.8238(19)
C(6)-C(11)	1.385(3)	P(2)-C(30)	1.8259(19)
C(7)-C(8)	1.391(3)	P(2)-C(42)	1.8329(19)
C(7)-H(7)	0.9500	C(30)-C(35)	1.394(3)
C(8)-C(9)	1.377(3)	C(30)-C(31)	1.398(3)
C(8)-H(8)	0.9500	C(31)-C(32)	1.391(3)
C(9)-C(10)	1.376(4)	C(31)-H(31)	0.9500
C(9)-H(9)	0.9500	C(32)-C(33)	1.387(3)
C(10)-C(11)	1.397(4)	C(32)-H(32)	0.9500
C(10)-H(10)	0.9500	C(33)-C(34)	1.381(3)
C(11)-H(11)	0.9500	C(33)-H(33)	0.9500
P(1)-C(18)	1.8161(18)	C(34)-C(35)	1.391(3)
P(1)-C(24)	1.8266(19)	C(34)-H(34)	0.9500
P(1)-C(12)	1.8339(19)	C(35)-H(35)	0.9500
C(12)-C(13)	1.392(3)	C(36)-C(41)	1.395(3)
C(12)-C(17)	1.403(3)	C(36)-C(37)	1.401(3)
C(13)-C(14)	1.388(3)	C(37)-C(38)	1.387(3)
C(13)-H(13)	0.9500	C(37)-H(37)	0.9500
C(14)-C(15)	1.386(3)	C(38)-C(39)	1.385(3)
C(14)-H(14)	0.9500	C(38)-H(38)	0.9500
C(15)-C(16)	1.385(3)	C(39)-C(40)	1.387(3)
C(15)-H(15)	0.9500	C(39)-H(39)	0.9500
C(16)-C(17)	1.388(3)	C(40)-C(41)	1.392(3)

Fortsetzung Tabelle 104			
C(16)-H(16)	0.9500	C(40)-H(40)	0.9500
C(17)-H(17)	0.9500	C(41)-H(41)	0.9500
C(18)-C(19)	1.392(3)	C(42)-C(47)	1.380(3)
C(18)-C(23)	1.393(3)	C(42)-C(43)	1.388(3)
C(19)-C(20)	1.392(3)	C(43)-C(44)	1.391(3)
C(19)-H(19)	0.9500	C(43)-H(43)	0.9500
C(20)-C(21)	1.383(3)	C(44)-C(45)	1.368(3)
C(20)-H(20)	0.9500	C(44)-H(44)	0.9500
C(21)-C(22)	1.387(3)	C(45)-C(46)	1.371(4)
C(21)-H(21)	0.9500	C(45)-H(45)	0.9500
C(22)-C(23)	1.390(3)	C(46)-C(47)	1.386(3)
C(22)-H(22)	0.9500	C(46)-H(46)	0.9500
C(23)-H(23)	0.9500	C(47)-H(47)	0.9500

Tabelle 104: Bindungslängen zu *trans*-Brom-[*N*-(phenyl)sydnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II).

Bindungswinkel [°]			
C(4)-Pd(1)-P(1)	91.72(5)	C(29)-C(24)-P(1)	121.24(14)
C(4)-Pd(1)-P(2)	90.97(5)	C(25)-C(24)-P(1)	120.17(14)
P(1)-Pd(1)-P(2)	175.208(17)	C(26)-C(25)-C(24)	120.84(17)
C(4)-Pd(1)-Br(1)	178.42(5)	C(26)-C(25)-H(25)	119.6
P(1)-Pd(1)-Br(1)	86.865(13)	C(24)-C(25)-H(25)	119.6
P(2)-Pd(1)-Br(1)	90.494(13)	C(25)-C(26)-C(27)	120.25(18)
N(2)-O(1)-C(5)	110.97(14)	C(25)-C(26)-H(26)	119.9
N(3)-N(2)-O(1)	102.46(15)	C(27)-C(26)-H(26)	119.9
N(2)-N(3)-C(4)	117.55(17)	C(28)-C(27)-C(26)	119.48(18)
N(2)-N(3)-C(6)	115.85(16)	C(28)-C(27)-H(27)	120.3
C(4)-N(3)-C(6)	126.47(16)	C(26)-C(27)-H(27)	120.3
N(3)-C(4)-C(5)	103.33(16)	C(27)-C(28)-C(29)	120.68(18)
N(3)-C(4)-Pd(1)	128.65(14)	C(27)-C(28)-H(28)	119.7
C(5)-C(4)-Pd(1)	127.99(14)	C(29)-C(28)-H(28)	119.7
O(5)-C(5)-O(1)	119.68(17)	C(28)-C(29)-C(24)	120.33(18)
O(5)-C(5)-C(4)	134.62(19)	C(28)-C(29)-H(29)	119.8
O(1)-C(5)-C(4)	105.68(16)	C(24)-C(29)-H(29)	119.8
C(7)-C(6)-C(11)	121.4(2)	C(36)-P(2)-C(30)	104.39(9)

Fortsetzung Tabelle 105

C(7)-C(6)-N(3)	119.44(18)	C(36)-P(2)-C(42)	102.77(9)
C(11)-C(6)-N(3)	119.2(2)	C(30)-P(2)-C(42)	105.18(9)
C(6)-C(7)-C(8)	119.5(2)	C(36)-P(2)-Pd(1)	117.22(6)
C(6)-C(7)-H(7)	120.3	C(30)-P(2)-Pd(1)	110.17(6)
C(8)-C(7)-H(7)	120.3	C(42)-P(2)-Pd(1)	115.84(6)
C(9)-C(8)-C(7)	119.9(2)	C(35)-C(30)-C(31)	118.85(17)
C(9)-C(8)-H(8)	120.1	C(35)-C(30)-P(2)	120.25(14)
C(7)-C(8)-H(8)	120.1	C(31)-C(30)-P(2)	120.89(15)
C(10)-C(9)-C(8)	120.2(2)	C(32)-C(31)-C(30)	120.06(19)
C(10)-C(9)-H(9)	119.9	C(32)-C(31)-H(31)	120.0
C(8)-C(9)-H(9)	119.9	C(30)-C(31)-H(31)	120.0
C(9)-C(10)-C(11)	120.8(2)	C(33)-C(32)-C(31)	120.44(19)
C(9)-C(10)-H(10)	119.6	C(33)-C(32)-H(32)	119.8
C(11)-C(10)-H(10)	119.6	C(31)-C(32)-H(32)	119.8
C(6)-C(11)-C(10)	118.2(2)	C(34)-C(33)-C(32)	119.94(19)
C(6)-C(11)-H(11)	120.9	C(34)-C(33)-H(33)	120.0
C(10)-C(11)-H(11)	120.9	C(32)-C(33)-H(33)	120.0
C(18)-P(1)-C(24)	103.33(8)	C(33)-C(34)-C(35)	119.92(19)
C(18)-P(1)-C(12)	104.28(8)	C(33)-C(34)-H(34)	120.0
C(24)-P(1)-C(12)	105.86(8)	C(35)-C(34)-H(34)	120.0
C(18)-P(1)-Pd(1)	110.74(6)	C(34)-C(35)-C(30)	120.78(19)
C(24)-P(1)-Pd(1)	115.89(6)	C(34)-C(35)-H(35)	119.6
C(12)-P(1)-Pd(1)	115.44(6)	C(30)-C(35)-H(35)	119.6
C(13)-C(12)-C(17)	118.59(17)	C(41)-C(36)-C(37)	118.68(17)
C(13)-C(12)-P(1)	121.22(14)	C(41)-C(36)-P(2)	122.30(14)
C(17)-C(12)-P(1)	120.16(15)	C(37)-C(36)-P(2)	118.98(14)
C(14)-C(13)-C(12)	120.80(18)	C(38)-C(37)-C(36)	120.54(18)
C(14)-C(13)-H(13)	119.6	C(38)-C(37)-H(37)	119.7
C(12)-C(13)-H(13)	119.6	C(36)-C(37)-H(37)	119.7
C(15)-C(14)-C(13)	120.22(19)	C(39)-C(38)-C(37)	120.35(18)
C(15)-C(14)-H(14)	119.9	C(39)-C(38)-H(38)	119.8
C(13)-C(14)-H(14)	119.9	C(37)-C(38)-H(38)	119.8
C(16)-C(15)-C(14)	119.60(19)	C(38)-C(39)-C(40)	119.67(19)
C(16)-C(15)-H(15)	120.2	C(38)-C(39)-H(39)	120.2
C(14)-C(15)-H(15)	120.2	C(40)-C(39)-H(39)	120.2

Fortsetzung Tabelle 105			
C(15)-C(16)-C(17)	120.54(19)	C(39)-C(40)-C(41)	120.30(19)
C(15)-C(16)-H(16)	119.7	C(39)-C(40)-H(40)	119.9
C(17)-C(16)-H(16)	119.7	C(41)-C(40)-H(40)	119.9
C(16)-C(17)-C(12)	120.24(18)	C(40)-C(41)-C(36)	120.44(18)
C(16)-C(17)-H(17)	119.9	C(40)-C(41)-H(41)	119.8
C(12)-C(17)-H(17)	119.9	C(36)-C(41)-H(41)	119.8
C(19)-C(18)-C(23)	119.57(17)	C(47)-C(42)-C(43)	117.92(19)
C(19)-C(18)-P(1)	119.23(14)	C(47)-C(42)-P(2)	118.51(16)
C(23)-C(18)-P(1)	121.12(14)	C(43)-C(42)-P(2)	123.57(15)
C(20)-C(19)-C(18)	120.27(18)	C(42)-C(43)-C(44)	120.9(2)
C(20)-C(19)-H(19)	119.9	C(42)-C(43)-H(43)	119.6
C(18)-C(19)-H(19)	119.9	C(44)-C(43)-H(43)	119.6
C(21)-C(20)-C(19)	119.79(19)	C(45)-C(44)-C(43)	120.4(2)
C(21)-C(20)-H(20)	120.1	C(45)-C(44)-H(44)	119.8
C(19)-C(20)-H(20)	120.1	C(43)-C(44)-H(44)	119.8
C(20)-C(21)-C(22)	120.31(18)	C(44)-C(45)-C(46)	119.1(2)
C(20)-C(21)-H(21)	119.8	C(44)-C(45)-H(45)	120.5
C(22)-C(21)-H(21)	119.8	C(46)-C(45)-H(45)	120.5
C(21)-C(22)-C(23)	120.06(19)	C(45)-C(46)-C(47)	121.0(2)
C(21)-C(22)-H(22)	120.0	C(45)-C(46)-H(46)	119.5
C(23)-C(22)-H(22)	120.0	C(47)-C(46)-H(46)	119.5
C(22)-C(23)-C(18)	119.96(18)	C(42)-C(47)-C(46)	120.7(2)
C(22)-C(23)-H(23)	120.0	C(42)-C(47)-H(47)	119.6
C(18)-C(23)-H(23)	120.0	C(46)-C(47)-H(47)	119.6
C(29)-C(24)-C(25)	118.42(17)		

Tabelle 105: Bindungswinkel zu *trans*-Brom-[*N*-(phenyl)sydnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II).

Torsionswinkel [°]			
C(5)-O(1)-N(2)-N(3)	-0.1(2)	P(1)-C(18)-C(23)-C(22)	-179.00(15)
O(1)-N(2)-N(3)-C(4)	0.0(2)	C(18)-P(1)-C(24)-C(29)	3.87(17)
O(1)-N(2)-N(3)-C(6)	-176.18(15)	C(12)-P(1)-C(24)-C(29)	113.18(16)
N(2)-N(3)-C(4)-C(5)	0.1(2)	Pd(1)-P(1)-C(24)-C(29)	-117.44(14)
C(6)-N(3)-C(4)-C(5)	175.82(17)	C(18)-P(1)-C(24)-C(25)	179.04(15)
N(2)-N(3)-C(4)-Pd(1)	-178.31(14)	C(12)-P(1)-C(24)-C(25)	-71.64(16)

Fortsetzung Tabelle 106

C(6)-N(3)-C(4)-Pd(1)	-2.6(3)	Pd(1)-P(1)-C(24)-C(25)	57.73(16)
P(1)-Pd(1)-C(4)-N(3)	82.61(16)	C(29)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.9(3)
P(2)-Pd(1)-C(4)-N(3)	-93.42(16)	P(1)-C(24)-C(25)-C(26)	-176.18(15)
Br(1)-Pd(1)-C(4)-N(3)	109.1(19)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	1.0(3)
P(1)-Pd(1)-C(4)-C(5)	-95.41(16)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-0.5(3)
P(2)-Pd(1)-C(4)-C(5)	88.56(16)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-0.1(3)
Br(1)-Pd(1)-C(4)-C(5)	-69(2)	C(27)-C(28)-C(29)-C(24)	0.2(3)
N(2)-O(1)-C(5)-O(5)	178.83(17)	C(25)-C(24)-C(29)-C(28)	0.3(3)
N(2)-O(1)-C(5)-C(4)	0.1(2)	P(1)-C(24)-C(29)-C(28)	175.52(15)
N(3)-C(4)-C(5)-O(5)	-178.5(2)	C(4)-Pd(1)-P(2)-C(36)	6.71(9)
Pd(1)-C(4)-C(5)-O(5)	-0.1(3)	P(1)-Pd(1)-P(2)-C(36)	-117.4(2)
N(3)-C(4)-C(5)-O(1)	-0.13(19)	Br(1)-Pd(1)-P(2)-C(36)	-173.90(7)
Pd(1)-C(4)-C(5)-O(1)	178.28(13)	C(4)-Pd(1)-P(2)-C(30)	125.83(8)
N(2)-N(3)-C(6)-C(7)	-127.2(2)	P(1)-Pd(1)-P(2)-C(30)	1.7(2)
C(4)-N(3)-C(6)-C(7)	57.0(3)	Br(1)-Pd(1)-P(2)-C(30)	-54.78(6)
N(2)-N(3)-C(6)-C(11)	54.5(2)	C(4)-Pd(1)-P(2)-C(42)	-114.98(9)
C(4)-N(3)-C(6)-C(11)	-121.3(2)	P(1)-Pd(1)-P(2)-C(42)	120.9(2)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	3.2(3)	Br(1)-Pd(1)-P(2)-C(42)	64.42(7)
N(3)-C(6)-C(7)-C(8)	-175.09(19)	C(36)-P(2)-C(30)-C(35)	111.89(16)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.3(3)	C(42)-P(2)-C(30)-C(35)	-140.29(16)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.3(4)	Pd(1)-P(2)-C(30)-C(35)	-14.79(17)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	2.0(4)	C(36)-P(2)-C(30)-C(31)	-66.75(17)
C(7)-C(6)-C(11)-C(10)	-2.5(3)	C(42)-P(2)-C(30)-C(31)	41.07(18)
N(3)-C(6)-C(11)-C(10)	175.84(19)	Pd(1)-P(2)-C(30)-C(31)	166.57(14)
C(9)-C(10)-C(11)-C(6)	-0.2(3)	C(35)-C(30)-C(31)-C(32)	0.9(3)
C(4)-Pd(1)-P(1)-C(18)	-119.70(8)	P(2)-C(30)-C(31)-C(32)	179.58(15)
P(2)-Pd(1)-P(1)-C(18)	4.4(2)	C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	-1.1(3)
Br(1)-Pd(1)-P(1)-C(18)	61.00(6)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	0.1(3)
C(4)-Pd(1)-P(1)-C(24)	-2.45(8)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	1.1(3)
P(2)-Pd(1)-P(1)-C(24)	121.6(2)	C(33)-C(34)-C(35)-C(30)	-1.3(3)
Br(1)-Pd(1)-P(1)-C(24)	178.26(7)	C(31)-C(30)-C(35)-C(34)	0.3(3)
C(4)-Pd(1)-P(1)-C(12)	122.12(9)	P(2)-C(30)-C(35)-C(34)	-178.41(16)
P(2)-Pd(1)-P(1)-C(12)	-113.8(2)	C(30)-P(2)-C(36)-C(41)	-3.29(18)
Br(1)-Pd(1)-P(1)-C(12)	-57.17(7)	C(42)-P(2)-C(36)-C(41)	-112.88(16)
C(18)-P(1)-C(12)-C(13)	138.68(16)	Pd(1)-P(2)-C(36)-C(41)	118.87(15)
C(24)-P(1)-C(12)-C(13)	30.04(18)	C(30)-P(2)-C(36)-C(37)	174.56(14)

Fortsetzung Tabelle 106			
Pd(1)-P(1)-C(12)-C(13)	-99.60(15)	C(42)-P(2)-C(36)-C(37)	64.97(16)
C(18)-P(1)-C(12)-C(17)	-43.47(17)	Pd(1)-P(2)-C(36)-C(37)	-63.28(16)
C(24)-P(1)-C(12)-C(17)	-152.11(15)	C(41)-C(36)-C(37)-C(38)	1.5(3)
Pd(1)-P(1)-C(12)-C(17)	78.25(16)	P(2)-C(36)-C(37)-C(38)	-176.42(14)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.1(3)	C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-1.5(3)
P(1)-C(12)-C(13)-C(14)	176.78(15)	C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	0.6(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	1.3(3)	C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	0.4(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.7(3)	C(39)-C(40)-C(41)-C(36)	-0.3(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.0(3)	C(37)-C(36)-C(41)-C(40)	-0.6(3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	0.1(3)	P(2)-C(36)-C(41)-C(40)	177.28(15)
C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	0.4(3)	C(36)-P(2)-C(42)-C(47)	168.6(2)
P(1)-C(12)-C(17)-C(16)	-177.49(15)	C(30)-P(2)-C(42)-C(47)	59.6(2)
C(24)-P(1)-C(18)-C(19)	-100.17(16)	Pd(1)-P(2)-C(42)-C(47)	-62.3(2)
C(12)-P(1)-C(18)-C(19)	149.34(15)	C(36)-P(2)-C(42)-C(43)	-12.21(19)
Pd(1)-P(1)-C(18)-C(19)	24.56(16)	C(30)-P(2)-C(42)-C(43)	-121.21(18)
C(24)-P(1)-C(18)-C(23)	76.65(17)	Pd(1)-P(2)-C(42)-C(43)	116.91(16)
C(12)-P(1)-C(18)-C(23)	-33.85(17)	C(47)-C(42)-C(43)-C(44)	1.3(3)
Pd(1)-P(1)-C(18)-C(23)	-158.63(14)	P(2)-C(42)-C(43)-C(44)	-177.94(16)
C(23)-C(18)-C(19)-C(20)	1.9(3)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	-0.4(3)
P(1)-C(18)-C(19)-C(20)	178.72(14)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-0.7(4)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	0.0(3)	C(44)-C(45)-C(46)-C(47)	0.8(5)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-1.5(3)	C(43)-C(42)-C(47)-C(46)	-1.1(4)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	1.1(3)	P(2)-C(42)-C(47)-C(46)	178.1(3)
C(21)-C(22)-C(23)-C(18)	0.7(3)	C(45)-C(46)-C(47)-C(42)	0.1(5)
C(19)-C(18)-C(23)-C(22)	-2.2(3)		

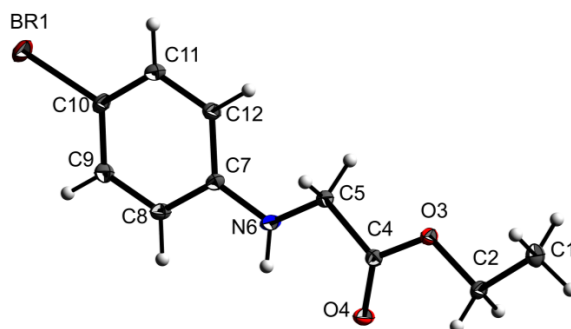
Tabelle 106: Torsionswinkel zu *trans*-Brom-[*N*-(phenyl)sydnnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II).

Wasserstoffbrücken [Å und °]				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C(20)-H(20)...O(5) #1	0.95	2.55	3.479(3)	164.8

Tabelle 107: Wasserstoffbrücken.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

(#1) x, -y+1/2, z+1/2.

17.11 *N*-(4'-Bromophenyl)glycin-ethylester (67)

Kristalldaten

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrNO}_2$	$Z = 2$
$M_r = 258.12$	$F(000) = 260$
Triclinic, $P-1$ (no.2)	$D_x = 1.640 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 5.3551 (3) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 7.3595 (4) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9892 reflections
$c = 14.1608 (7) \text{ \AA}$	$\theta = 2.9\text{--}27.5^\circ$
$\alpha = 77.963 (2)^\circ$	$\mu = 3.91 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 88.357 (2)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$\gamma = 73.332 (2)^\circ$	Blocks, colourless
$V = 522.60 (5) \text{ \AA}^3$	$0.20 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}$

Tabelle 108: Kristalldaten zu *N*-(4'-Bromophenyl)glycin-ethylester.

Datenakquise

Bruker D8 Venture diffractometer with Photon100 detector	2362 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: IuS microfocus	$R_{\text{int}} = 0.026$
rotation in ϕ and ω , 0.5° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.9^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>SADABS</i> (Sheldrick, 2015)	$h = -6 \rightarrow 6$
$T_{\text{min}} = 0.585$, $T_{\text{max}} = 0.694$	$k = -9 \rightarrow 9$
17912 measured reflections	$l = -18 \rightarrow 18$
2394 independent reflections	

Tabelle 109: Datenakquise zu *N*-(4'-Bromophenyl)glycin-ethylester.

Verfeinerung

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map

Fortsetzung Tabelle 110	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.018$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.044$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0185P)^2 + 0.2988P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.08$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$
2394 reflections	$\Delta_{\max} = 0.39 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
131 parameters	$\Delta_{\min} = -0.30 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
1 restraint	Extinction correction: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kF_c[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.022 (2)

Tabelle 110: Datenverfeinerung von *N*-(4'-Bromophenyl)glycin-ethylester.

Details zur Rechnung

Data collection: *APEX2*; cell refinement: *SAINT*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[302].

Spezielle Details

Experimental. dx = 35 mm, 0.5 deg., 5+1 runs, 2022 frames, 5/10 sec./frame

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivaltenisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2]				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Br1	0.11381 (3)	0.71480 (2)	0.55824 (2)	0.02278 (7)
C1	0.5169 (3)	-0.0355 (2)	1.36941 (9)	0.0207 (3)
H1A	0.6160	-0.1232	1.4264	0.031*
H1B	0.4609	0.0971	1.3804	0.031*

Fortsetzung Tabelle 111				
H1C	0.3634	-0.0760	1.3578	0.031*
C2	0.6863 (2)	-0.04258 (18)	1.28288 (9)	0.0147 (2)
H2A	0.8424	-0.0020	1.2936	0.018*
H2B	0.7443	-0.1759	1.2709	0.018*
O3	0.52828 (17)	0.09026 (13)	1.20089 (6)	0.01472 (18)
O4	0.86477 (18)	0.00750 (14)	1.10461 (7)	0.0205 (2)
C4	0.6439 (2)	0.09879 (17)	1.11637 (9)	0.0132 (2)
C5	0.4611 (2)	0.23617 (17)	1.03626 (9)	0.0139 (2)
H5A	0.3154	0.1838	1.0262	0.017*
H5B	0.3873	0.3637	1.0540	0.017*
N6	0.6035 (2)	0.25863 (18)	0.94897 (8)	0.0208 (2)
H6	0.754 (3)	0.178 (2)	0.9482 (13)	0.025*
C7	0.4854 (2)	0.36456 (17)	0.86161 (9)	0.0132 (2)
C8	0.6334 (2)	0.36105 (17)	0.77800 (9)	0.0145 (2)
H8	0.8106	0.2848	0.7829	0.017*
C9	0.5249 (2)	0.46690 (18)	0.68880 (9)	0.0151 (2)
H9	0.6268	0.4642	0.6328	0.018*
C10	0.2649 (2)	0.57738 (17)	0.68192 (9)	0.0142 (2)
C11	0.1150 (2)	0.58662 (17)	0.76299 (9)	0.0147 (2)
H11	-0.0614	0.6647	0.7574	0.018*
C12	0.2252 (2)	0.48024 (18)	0.85287 (9)	0.0147 (2)
H12	0.1230	0.4862	0.9087	0.018*

Tabelle 111: Atomkoordinaten zu *N*-(4'-Bromophenyl)glycin-ethylester.

Atomare Auslenkungsparameter [\AA^2]						
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Br1	0.02097 (9)	0.02791 (9)	0.01266 (8)	-0.00110 (5)	-0.00350 (5)	0.00295 (5)
C1	0.0220 (6)	0.0250 (7)	0.0126 (6)	-0.0043 (5)	0.0032 (5)	-0.0023 (5)
C2	0.0147 (6)	0.0153 (5)	0.0109 (5)	-0.0013 (4)	-0.0010 (4)	0.0004 (4)
O3	0.0137 (4)	0.0159 (4)	0.0107 (4)	0.0003 (3)	0.0006 (3)	-0.0008 (3)
O4	0.0162 (4)	0.0226 (5)	0.0146 (4)	0.0044 (4)	0.0024 (3)	-0.0003 (4)
C4	0.0153 (6)	0.0117 (5)	0.0117 (5)	-0.0022 (4)	0.0005 (4)	-0.0029 (4)
C5	0.0136 (5)	0.0135 (5)	0.0119 (5)	-0.0002 (4)	0.0002 (4)	-0.0020 (4)
N6	0.0149 (5)	0.0245 (6)	0.0125 (5)	0.0066 (4)	0.0013 (4)	0.0021 (4)
C7	0.0140 (6)	0.0116 (5)	0.0124 (5)	-0.0020 (4)	-0.0009 (4)	-0.0012 (4)
C8	0.0111 (5)	0.0139 (5)	0.0164 (6)	-0.0014 (4)	0.0014 (4)	-0.0017 (4)

Fortsetzung Tabelle 112						
C9	0.0152 (6)	0.0154 (5)	0.0137 (6)	-0.0040 (5)	0.0025 (4)	-0.0014 (4)
C10	0.0161 (6)	0.0122 (5)	0.0125 (5)	-0.0035 (4)	-0.0027 (4)	0.0008 (4)
C11	0.0120 (5)	0.0129 (5)	0.0166 (6)	-0.0009 (4)	-0.0006 (4)	-0.0012 (4)
C12	0.0131 (6)	0.0152 (5)	0.0132 (5)	-0.0009 (4)	0.0020 (4)	-0.0020 (4)

Tabelle 112: Auslenkungsparameter zu *N*-(4'-Bromophenyl)glycin-ethylester.

Bindungslängen [Å]			
Br1-C10	1.9022 (12)	C5-H5B	0.9900
C1-C2	1.5044 (17)	N6-C7	1.3777 (16)
C1-H1A	0.9800	N6-H6	0.855 (14)
C1-H1B	0.9800	C7-C12	1.4026 (17)
C1-H1C	0.9800	C7-C8	1.4065 (17)
C2-O3	1.4589 (14)	C8-C9	1.3828 (17)
C2-H2A	0.9900	C8-H8	0.9500
C2-H2B	0.9900	C9-C10	1.3905 (17)
O3-C4	1.3297 (15)	C9-H9	0.9500
O4-C4	1.2073 (15)	C10-C11	1.3842 (17)
C4-C5	1.5116 (16)	C11-C12	1.3940 (17)
C5-N6	1.4384 (16)	C11-H11	0.9500
C5-H5A	0.9900	C12-H12	0.9500

Tabelle 113: Bindungslängen zu *N*-(4'-Bromophenyl)glycin-ethylester.

Bindungswinkel [°]			
C2-C1-H1A	109.5	C7-N6-C5	122.61 (11)
C2-C1-H1B	109.5	C7-N6-H6	117.8 (13)
H1A-C1-H1B	109.5	C5-N6-H6	117.3 (13)
C2-C1-H1C	109.5	N6-C7-C12	122.71 (11)
H1A-C1-H1C	109.5	N6-C7-C8	118.77 (11)
H1B-C1-H1C	109.5	C12-C7-C8	118.50 (11)
O3-C2-C1	106.77 (10)	C9-C8-C7	121.00 (11)
O3-C2-H2A	110.4	C9-C8-H8	119.5
C1-C2-H2A	110.4	C7-C8-H8	119.5
O3-C2-H2B	110.4	C8-C9-C10	119.29 (11)
C1-C2-H2B	110.4	C8-C9-H9	120.4
H2A-C2-H2B	108.6	C10-C9-H9	120.4
C4-O3-C2	115.47 (9)	C11-C10-C9	121.19 (11)

Fortsetzung Tabelle 114			
O4-C4-O3	124.69 (11)	C11-C10-Br1	119.83 (9)
O4-C4-C5	124.22 (11)	C9-C10-Br1	118.98 (9)
O3-C4-C5	111.09 (10)	C10-C11-C12	119.37 (11)
N6-C5-C4	109.01 (10)	C10-C11-H11	120.3
N6-C5-H5A	109.9	C12-C11-H11	120.3
C4-C5-H5A	109.9	C11-C12-C7	120.63 (11)
N6-C5-H5B	109.9	C11-C12-H12	119.7
C4-C5-H5B	109.9	C7-C12-H12	119.7
H5A-C5-H5B	108.3		

Tabelle 114: Bindungswinkel zu *N*-(4'-Bromophenyl)glycin-ethylester.

Torsionswinkel [°]			
C1-C2-O3-C4	-177.90 (10)	C12-C7-C8-C9	-0.87 (18)
C2-O3-C4-O4	-0.74 (18)	C7-C8-C9-C10	-0.37 (19)
C2-O3-C4-C5	178.48 (10)	C8-C9-C10-C11	1.46 (19)
O4-C4-C5-N6	-7.69 (17)	C8-C9-C10-Br1	-177.69 (9)
O3-C4-C5-N6	173.09 (10)	C9-C10-C11-C12	-1.26 (19)
C4-C5-N6-C7	175.32 (11)	Br1-C10-C11-C12	177.88 (9)
C5-N6-C7-C12	8.9 (2)	C10-C11-C12-C7	-0.03 (19)
C5-N6-C7-C8	-172.94 (12)	N6-C7-C12-C11	179.27 (12)
N6-C7-C8-C9	-179.14 (12)	C8-C7-C12-C11	1.07 (18)

Tabelle 115: Torsionswinkel zu *N*-(4'-Bromophenyl)glycin-ethylester.

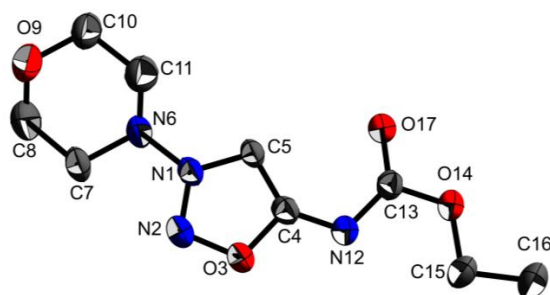
Wasserstoffbrücken [Å und °]				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C1-H1A...Br1 #1	0.98	3.09	3.9769	151
N6-H6...O4 #2	0.86 (1)	2.31 (2)	3.1332	162 (2)
C8-H8...O4 #2	0.95	2.60	3.3965	141

Tabelle 116: Wasserstoffbrücken.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

(#1) $x+1, y-1, z+1$ (#2) $-x+2, -y, -z+2$.

17.12 Molsidomin (73)



Kristalldaten, Messbedingungen und Verfeinerung

Empirical formula	C ₉ H ₁₄ N ₄ O ₄
Formula weight	242.24 g/mol
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073
Crystal system, space group	Triclinic, P -1 (no.2)
Unit cell dimensions	a = 5.6631(19) Å, α = 74.35(3) ° b = 9.356(3) Å, β = 82.31(3) ° c = 11.249(4) Å, γ = 80.14(3) °
Volume	563.03(542) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.429 Mg/m ³
Goodness-of-fit on F ²	1.129
R indices (all data)	R1 = 0.0967, wR2 = 1677
F(000)	256
Absorbtionskoeffizient μ	0.114
h = -6→9	Θ _{max} = 2.57°, Θ _{min} = 25.68°
k = -11→11	2085 measured reflections
l = -13→13	1835 independent reflections

Tabelle 117: Daten zu Molsidomin.

**Atomkoordinaten [Å] und äquivalenisisotrope
Auslenkungsparameter [Å²]**

	x	y	z	U _{eq}
N(1)	-	0.2816(3)	0.5168(2)	
N(2)	-	0.4036(3)	0.4415(3)	
O(3)	-	0.4217(3)	0.3402(2)	
C(4)	-	0.3070(3)	0.3607(3)	
C(5)	-	0.2143(4)	0.4768(3)	
N(6)	-	0.2395(4)	0.6342(3)	
C(7)	-	0.3254(5)	0.6448(3)	

Fortsetzung Tabelle 118				
C(8)	-	0.2825(7)	0.7745(5)	
O(9)	-	0.1267(5)	0.8201(5)	
C(10)	-	0.0445(6)	0.8111(5)	
C(11)	-	0.0793(5)	0.6755(4)	
N(12)	-	0.3160(3)	0.2696(3)	
C(13)	0.0840(6)	0.2146(4)	0.2950(3)	
O(14)	0.2613(4)	0.2207(3)	0.2005(2)	
C(15)	0.2217(7)	0.3316(6)	0.0836(4)	
C(16)	0.4489(8)	0.3165(6)	0.0002(4)	
O(17)	0.1244(4)	0.1192(3)	0.3924(2)	
H(5)	-0.258(7)	0.121(5)	0.524(4)	0.046(10)
H(7A)	-1.012(7)	0.313(4)	0.592(4)	0.044(9)
H(7B)	-0.915(8)	0.445(5)	0.621(4)	0.065(12)
H(8A)	-1.078(5)	0.182(4)	0.768(2)	0.000(5)
H(8B)	-	0.323(6)	0.784(5)	0.080(15)
H(10A)	-0.704(7)	0.058(4)	0.864(4)	0.041(10)
H(10B)	-0.832(8)	-0.052(6)	0.823(4)	0.060(12)
H(11A)	-	0.083(7)	0.716(6)	0.099(18)
H(11B)	-0.792(9)	0.057(6)	0.618(5)	0.073(14)
H(15A)	0.082(9)	0.318(5)	0.046(4)	0.062(12)
H(15B)	0.199(11)	0.429(7)	0.103(5)	0.093(18)
H(16A)	0.574(10)	0.341(6)	0.038(5)	0.082(16)
H(16B)	0.438(9)	0.387(6)	-0.080(5)	0.075(14)
H(16C)	0.477(9)	0.209(6)	-0.007(5)	0.076(14)

Tabelle 118: Atomkoordinaten zu Molsidomin.

Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2]						
	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
N(1)	0.0282(13)	0.0422(14)	0.0431(14)	0.0023(10)	-0.0049(10)	-0.0111(11)
N(2)	0.0351(15)	0.0493(17)	0.0552(18)	0.0051(12)	-0.0011(13)	-0.0102(13)
O(3)	0.0348(12)	0.0455(14)	0.0543(14)	0.003(1)	-0.0007(10)	-0.0042(10)
C(4)	0.0301(15)	0.0376(16)	0.0483(17)	-0.0028(12)	-0.0057(12)	-0.0096(13)
C(5)	0.0260(14)	0.0378(16)	0.0440(16)	0.0015(12)	-0.0016(12)	-0.0113(13)
N(6)	0.0390(16)	0.064(2)	0.0468(16)	0.0107(14)	0.0040(12)	-0.0092(14)
C(7)	0.0311(17)	0.063(2)	0.052(2)	0.0066(15)	-0.0024(14)	-0.0208(17)
C(8)	0.078(3)	0.084(4)	0.076(3)	0.024(3)	0.020(3)	-0.014(3)
O(9)	0.092(3)	0.076(3)	0.115(3)	0.014(2)	0.059(3)	0.013(2)
C(10)	0.071(3)	0.057(3)	0.068(3)	-0.001(2)	0.025(2)	-0.012(2)

Fortsetzung Tabelle 119						
C(11)	0.060(2)	0.060(2)	0.060(2)	-0.0078(19)	0.0050(19)	-0.0181(19)
N(12)	0.0343(14)	0.0454(16)	0.0450(15)	-0.0043(12)	-0.0004(11)	-0.0047(12)
C(13)	0.0314(15)	0.0394(16)	0.0459(17)	-0.0076(12)	0.0020(12)	-0.0095(13)
O(14)	0.0351(13)	0.0529(15)	0.0472(14)	-0.0033(10)	0.005(1)	-0.0030(11)
C(15)	0.046(2)	0.073(3)	0.0445(19)	-0.0085(18)	0.0053(16)	0.0019(18)
C(16)	0.054(2)	0.081(3)	0.051(2)	-0.011(2)	0.0129(18)	-0.006(2)
O(17)	0.0389(13)	0.0482(14)	0.0471(13)	0.0014(10)	0.0031(10)	-0.0015(10)

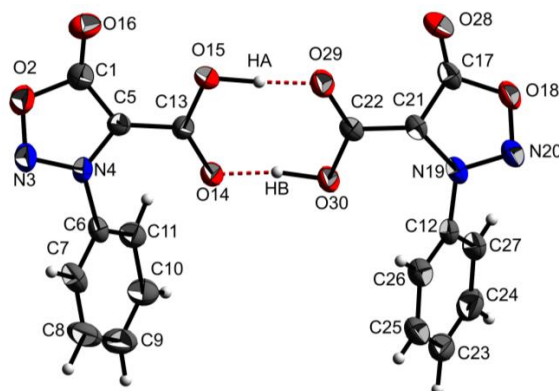
Tabelle 119: Auslenkungsparameter zu Molsidomin.

Bindungslängen [Å]			
N(1)-N(2)	1.290(4)	C(7)-C(8)	1.482(6)
N(1)-C(5)	1.359(4)	C(8)-O(9)	1.410(7)
N(1)-N(6)	1.387(4)	O(9)-C(10)	1.423(6)
N(2)-O(3)	1.389(4)	C(10)-C(11)	1.542(6)
O(3)-C(4)	1.370(4)	N(12)-C(13)	1.354(4)
C(4)-N(12)	1.325(4)	C(13)-O(17)	1.232(4)
C(4)-C(5)	1.387(5)	C(13)-O(14)	1.358(4)
N(6)-C(11)	1.447(6)	O(14)-C(15)	1.456(5)
N(6)-C(7)	1.463(4)	C(15)-C(16)	1.497(6)

Tabelle 120: Bindungslängen zu Molsidomin.

Bindungswinkel [°]			
N(2)-N(1)-C(5)	115.6(3)	N(6)-C(7)-C(8)	109.6(4)
N(2)-N(1)-N(6)	118.2(3)	O(9)-C(8)-C(7)	113.2(5)
C(5)-N(1)-N(6)	125.8(3)	C(8)-O(9)-C(10)	111.8(4)
N(1)-N(2)-O(3)	103.8(2)	O(9)-C(10)-C(11)	110.5(5)
C(4)-O(3)-N(2)	109.9(2)	N(6)-C(11)-C(10)	107.6(3)
N(12)-C(4)-O(3)	114.3(3)	C(4)-N(12)-C(13)	114.9(3)
N(12)-C(4)-C(5)	138.9(3)	O(17)-C(13)-N(12)	128.3(3)
O(3)-C(4)-C(5)	106.7(3)	O(17)-C(13)-O(14)	116.6(3)
N(1)-C(5)-C(4)	103.9(3)	N(12)-C(13)-O(14)	115.1(3)
N(1)-N(6)-C(11)	112.4(3)	C(13)-O(14)-C(15)	118.6(3)
N(1)-N(6)-C(7)	112.6(3)	O(14)-C(15)-C(16)	106.6(4)
C(11)-N(6)-C(7)	112.4(3)		

Tabelle 121: Bindungswinkel zu Molsidomin.

17.13 *N*-Phenylsydnon-4-carbonsäure (86)

Kristalldaten, Messbedingungen und Verfeinerung

Empirical formula	C ₉ H ₆ N ₂ O ₄
Formula weight	1649.26
Temperature	123 K
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (no.14)
Unit cell dimensions	a = 10.242(2) Å, α = 90 ° b = 6.233(1) Å, β = 94.65(2) ° c = 27.783(5) Å, γ = 90 °
Volume	1767,8(6) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.549 Mg/m ³
Goodness-of-fit on F ²	1.059
R indices (all data)	R1 = 0.1364, wR2 = 0.1628

Tabelle 122: Daten zu *N*-Phenylsydnon-4-carbonsäure.Atomkoordinaten [Å] und äquivalenisotrope Auslenkungsparameter [Å²]

	x	y	z	<i>U</i> _{eq}
C(1)	0.91115	0.34032	0.11985	
O(2)	0.81763	0.34146	0.07848	
N(3)	0.69284	0.33075	0.09190	
N(4)	0.70604	0.32337	0.13892	
C(5)	0.83268	0.32892	0.15895	
C(6)	0.58420	0.30479	0.16232	
C(7)	0.49320	0.46578	0.15399	
C(8)	0.37295	0.44251	0.17232	
C(9)	0.34770	0.26136	0.19948	

Fortsetzung Tabelle 123				
C(10)	0.44078	0.10392	0.20751	
C(11)	0.56137	0.12506	0.18853	
C(12)	1.16152	0.81577	0.06181	
C(13)	0.87393	0.33490	0.21004	
O(14)	0.79450	0.33969	0.24129	
O(15)	1.00078	0.33931	0.21921	
O(16)	1.02648	0.35323	0.11399	
C(17)	0.81774	0.83262	0.09067	
O(18)	0.82062	0.81242	0.03999	
N(19)	1.02114	0.82085	0.06720	
N(20)	0.94665	0.80516	0.02672	
C(21)	0.95351	0.84039	0.10700	
C(22)	1.00454	0.84174	0.15737	
C(23)	1.42039	0.80803	0.04614	
C(24)	1.34153	0.63297	0.03329	
C(25)	1.36802	0.98387	0.06687	
C(26)	1.23603	0.99371	0.07527	
C(27)	1.21016	0.63713	0.04092	
O(28)	0.71504	0.83954	0.10869	
O(29)	0.92567	0.84628	0.18895	
O(30)	1.13130	0.83792	0.16620	
H(A)	1.02860	0.33155	0.26100	0.12550
H(B)	1.15133	0.84863	0.20780	0.07610
H(7)	0.51466	0.59185	0.13595	0.03750
H(8)	0.30733	0.55449	0.16691	0.08250
H(9)	0.26708	0.26133	0.21163	0.06980
H(10)	0.42844	-0.03653	0.22388	0.05530
H(11)	0.62436	-0.00060	0.19231	0.05580
H(23)	1.51593	0.80693	0.04142	0.07190
H(24)	1.38035	0.51779	0.01687	0.05900
H(25)	1.41635	1.10908	0.07504	0.03800
H(26)	1.19926	1.12572	0.09162	0.05090
H(27)	1.16056	0.53026	0.03315	0.03730

Tabelle 123: Atomkoordinaten zu *N*-Phenylsydnon-4-carbonsäure.

Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2]						
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C(1)	0.04219	0.02237	0.03621	0.00004	0.00374	0.00061
O(2)	0.05207	0.04349	0.03138	0.00327	0.00560	0.00548
N(3)	0.04730	0.04143	0.02736	0.00477	-0.00182	0.00471
N(4)	0.03614	0.02749	0.02059	0.00067	-0.00002	0.00112
C(5)	0.02626	0.03063	0.03072	0.00102	0.00266	-0.00090
C(6)	0.02999	0.03434	0.02609	-0.00091	-0.00572	-0.00034
C(7)	0.04113	0.04803	0.04496	0.00787	-0.01045	0.00602
C(8)	0.03541	0.06705	0.07026	0.01846	-0.00262	-0.00991
C(9)	0.03037	0.07532	0.06541	-0.00225	0.00646	-0.01407
C(10)	0.03500	0.05365	0.05141	-0.00471	0.00548	0.00070
C(11)	0.03265	0.04057	0.03976	-0.00186	0.00070	-0.00054
C(12)	0.03210	0.03637	0.02155	-0.00221	-0.00211	-0.00378
C(13)	0.02981	0.03179	0.02597	0.00018	0.00270	-0.00167
O(14)	0.02645	0.07149	0.02869	-0.00028	-0.00053	0.00168
O(15)	0.02514	0.05815	0.03388	0.00226	0.00004	0.00061
O(16)	0.04071	0.04168	0.05192	-0.00027	0.01432	0.00184
C(17)	0.03733	0.02681	0.03713	-0.00384	-0.00816	-0.00171
O(18)	0.03684	0.04875	0.03415	-0.00442	-0.01149	-0.00068
N(19)	0.03206	0.02927	0.03029	-0.00162	-0.00694	-0.00321
N(20)	0.03688	0.05368	0.03399	-0.00744	-0.00847	0.00045
C(21)	0.02872	0.02555	0.02909	0.00057	-0.00276	-0.00217
C(22)	0.02574	0.02141	0.03267	0.00060	-0.00196	0.00006
C(23)	0.03576	0.08207	0.03666	0.00328	0.00125	-0.00109
C(24)	0.05515	0.06153	0.03724	0.00717	0.00762	-0.00611
C(25)	0.04005	0.06566	0.04083	-0.01126	-0.00888	0.00339
C(26)	0.03929	0.04582	0.03506	-0.00243	-0.00236	-0.00098
C(27)	0.04142	0.05038	0.03379	-0.00784	0.00144	-0.01063
O(28)	0.02946	0.04854	0.05350	-0.00164	-0.00383	-0.00126
O(29)	0.03547	0.04759	0.03310	0.00375	-0.00343	-0.00116
O(30)	0.02917	0.05402	0.02806	0.00325	-0.00416	-0.00315

Tabelle 124: Auslenkungsparameter zu *N*-Phenylsydnnon-4-carbonsäure.

Bindungslängen [Å]			
C(1)-O(16)	1.2080(3)	O(14)-HB	1.4780(3)
C(1)-C(5)	1.4048(3)	O(15)-HA	1.1737(2)
C(1)-O(2)	1.4353(3)	C(17)-O(28)	1.2018(2)
O(2)-N(3)	1.3618(3)	C(17)-O(18)	1.4162(3)
N(3)-N(4)	1.3031(3)	C(17)-C(21)	1.4281(3)
N(4)-C(5)	1.3698(3)	O(18)-N(20)	1.3716(3)
N(4)-C(6)	1.4578(3)	N(19)-N(20)	1.3104(3)
C(5)-C(13)	1.4481(3)	N(19)-C(12)	1.4579(3)
C(6)-C(11)	1.3666(1)	C(21)-N(19)	1.3570(3)
C(6)-C(7)	1.3762(2)	C(21)-C(22)	1.4538(3)
C(7)-H(7)	0.9669(1)	C(22)-O(29)	1.2401(2)
C(7)-C(8)	1.3780(3)	C(22)-O(30)	1.3017(3)
C(8)-H(8)	0.9721(1)	C(23)-H(23)	0.9978(2)
C(8)-C(9)	1.3939(1)	C(23)-C(25)	1.3677(1)
C(9)-H(9)	0.9170(2)	C(23)-C(24)	1.3870(2)
C(9)-C(10)	1.3738(2)	C(24)-H(24)	0.9544(1)
C(10)-H(10)	0.9993(1)	C(24)-C(27)	1.3793(3)
C(10)-C(11)	1.3880(3)	C(25)-H(25)	0.9420(1)
C(11)-H(11)	1.0149(1)	C(25)-C(23)	1.3677(1)
C(12)-C(27)	1.3682(1)	C(25)-C(26)	1.3918(3)
C(12)-C(26)	1.3806(2)	C(26)-H(26)	1.0261(1)
C(12)-N(19)	1.4579(3)	C(27)-H(27)	0.8547(1)
C(13)-O(14)	1.2374(2)	O(29)-HA	1.4339(3)
C(13)-O(15)	1.3039(3)	O(30)-HB	1.1593(2)

Tabelle 125: Bindungslängen zu *N*-Phenylsydnon-4-carbonsäure.

Bindungswinkel [°]			
C(1)-O(16)-C(5)	137.271(15)	C(17)-O(28)-O(18)	120.451(1)
C(1)-O(16)-O(2)	119.221(15)	C(17)-O(28)-C(21)	136.805(2)
C(1)-C(5)-O(2)	103.479(8)	O(18)-N(20)-C(17)	111.477(1)
O(2)-N(3)-C(1)	111.143(15)	N(19)-N(20)-C(21)	113.945(9)
N(3)-N(4)-O(2)	104.647(11)	N(20)-N(19)-O(18)	105.183(1)
N(4)-N(3)-C(5)	115.113(10)	C(21)-N(19)-C(17)	106.636(1)
N(4)-N(3)-C(6)	115.267(10)	C(21)-N(19)-C(22)	128.139(9)
C(5)-C(1)-C(13)	128.100(9)	C(22)-O(29)-O(30)	124.344(1)

Fortsetzung Tabelle 126			
C(6)-C(11)-C(7)	122.986(6)	C(22)-O(29)-C(21)	118.504(9)
C(8)-C(7)-C(9)	119.728(9)	C(24)-C(27)-C(23)	120.041(1)
C(9)-C(10)-C(8)	120.654(6)	C(25)-C(23)-C(26)	121.692(1)
C(11)-C(6)-C(10)	118.445(9)	C(26)-C(12)-C(25)	116.249(1)
C(12)-C(27)-C(26)	123.809(6)	C(27)-C(12)-C(24)	118.282(1)
C(12)-N(19)-N(20)	30.612(9)	O(29)-C(22)-HA	120.289(9)
C(13)-O(14)-O(15)	124.315(17)	O(30)-HB-C(22)	106.247(1)
C(13)-O(14)-C(5)	122.153(9)	HA-O(15)-O(29)	172.15(1)
O(14)-C(13)-HB	117.085(9)	HB-O(30)-O(14)	166.99(1)
O(15)-HA-C(13)	110.521(12)		

Tabelle 126: Bindungswinkel zu *N*-Phenylsydnon-4-carbonsäure.

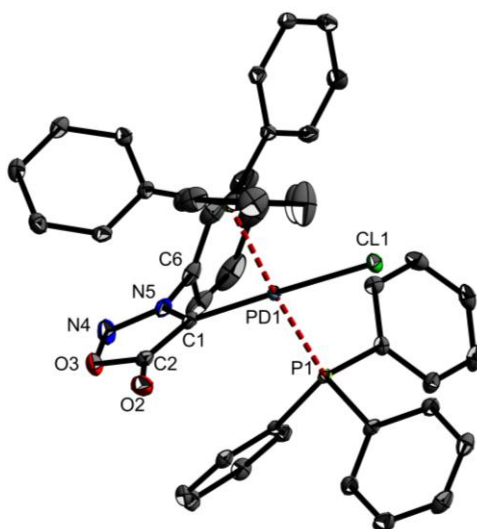
Wasserstoffbrücken [Å und °]				
D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(DHA)
O(15)-HA···O(29) #1	1.1737(2)	1.4340(3)	2.6016(5)	172.15(1)
O(30)-HB···O(14) #2	1.1593(2)	1.4780(3)	2.6206(5)	166.99(1)

Tabelle 127: Wasserstoffbrücken.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

(#1) 2-x, -0.5+y, 0.5-z; (#2) 2-x, 0.5+y, 0.5-z.

17.14 *trans*-Chlor-[*N*-(phenyl)sydnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II) (99)



Kristalldaten	
$C_{44}H_{35}ClN_2O_2P_2Pd$	$F(000) = 1688$
$M_r = 827.53$	$D_x = 1.544 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/c$ (no. 14)	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 11.7784 (7) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9703 reflections
$b = 17.9163 (10) \text{ \AA}$	$\theta = 2.6\text{--}27.5^\circ$
$c = 17.1487 (8) \text{ \AA}$	$\mu = 0.73 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 100.312 (2)^\circ$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 3560.4 (3) \text{ \AA}^3$	Plates, yellow
$Z = 4$	$0.32 \times 0.22 \times 0.08 \text{ mm}$

Tabelle 128: Kristalldaten zu *trans*-Chlor-[*N*-(phenyl)sydnnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II).

Datenakquise	
Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	8211 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	7356 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.040$
rotation in ϕ and ω , 1° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.3^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>SADABS</i> (Sheldrick, 2014)	$h = -15 \rightarrow 15$
$T_{\text{min}} = 0.863$, $T_{\text{max}} = 0.928$	$k = -23 \rightarrow 23$
95926 measured reflections	$l = -21 \rightarrow 22$

Tabelle 129: Datenakquise zu *trans*-Chlor-[*N*-(phenyl)sydnnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II).

Verfeinerung	
Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.023$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.051$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0139P)^2 + 3.8223P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.05$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.004$
8211 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.54 \text{ e \AA}^{-3}$
470 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.45 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kF_c[1 + 0.001xF_c^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$)
Primary atom site location: dual	Extinction coefficient: $0.00114 (7)$

Tabelle 130: Datenverfeinerung von *trans*-Chlor-[*N*-(phenyl)sydnnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II).

Details zur Rechnung

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXT*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[302].

Spezielle Details

Experimental. dx = 40 mm, 1 deg., 6+1 runs, 920 frames, 6 sec./frame

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Atomkoordinaten [Å] und äquivaltenisotrope Auslenkungsparameter [Å²]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Pd1	0.79170 (2)	0.22801 (2)	0.62204 (2)	0.00901 (4)
Cl1	0.81884 (4)	0.09801 (2)	0.62888 (3)	0.01963 (9)
P1	0.99287 (3)	0.23778 (2)	0.65961 (2)	0.00983 (8)
P2	0.59008 (3)	0.21163 (2)	0.59328 (2)	0.01035 (8)
C1	0.77246 (13)	0.33889 (9)	0.61681 (9)	0.0135 (3)
C2	0.76437 (14)	0.38631 (9)	0.55020 (10)	0.0174 (3)
O2	0.76628 (11)	0.37691 (7)	0.47967 (7)	0.0241 (3)
O3	0.75437 (11)	0.45907 (7)	0.57918 (8)	0.0255 (3)
N4	0.75682 (14)	0.45848 (8)	0.66005 (10)	0.0256 (3)
N5	0.76773 (12)	0.38616 (8)	0.67733 (9)	0.0167 (3)
C6	0.78037 (15)	0.36717 (10)	0.76028 (10)	0.0196 (4)
C7	0.70706 (16)	0.31581 (11)	0.78425 (10)	0.0228 (4)
H7	0.6445	0.2961	0.7473	0.027*
C8	0.72510 (19)	0.29273 (13)	0.86327 (11)	0.0329 (5)
H8	0.6758	0.2565	0.8802	0.040*
C9	0.8146 (2)	0.32276 (15)	0.91641 (12)	0.0404 (6)
H9	0.8276	0.3067	0.9701	0.049*
C10	0.88606 (18)	0.37649 (14)	0.89236 (12)	0.0377 (6)
H10	0.9466	0.3977	0.9299	0.045*

Fortsetzung Tabelle 131

C11	0.86939 (16)	0.39948 (12)	0.81345 (12)	0.0291 (4)
H11	0.9177	0.4363	0.7966	0.035*
C12	1.05158 (13)	0.33219 (9)	0.67240 (9)	0.0120 (3)
C13	1.02982 (14)	0.38301 (9)	0.60958 (10)	0.0149 (3)
H13	0.9887	0.3672	0.5596	0.018*
C14	1.06763 (15)	0.45632 (9)	0.61948 (10)	0.0180 (3)
H14	1.0540	0.4900	0.5760	0.022*
C15	1.12555 (15)	0.48046 (9)	0.69298 (11)	0.0193 (4)
H15	1.1503	0.5309	0.7001	0.023*
C16	1.14693 (15)	0.43096 (9)	0.75565 (10)	0.0183 (3)
H16	1.1867	0.4475	0.8058	0.022*
C17	1.11065 (14)	0.35705 (9)	0.74580 (9)	0.0147 (3)
H17	1.1261	0.3234	0.7892	0.018*
C18	1.04038 (14)	0.19428 (9)	0.75551 (9)	0.0125 (3)
C19	0.96312 (14)	0.18657 (9)	0.80741 (9)	0.0148 (3)
H19	0.8862	0.2042	0.7925	0.018*
C20	0.99765 (16)	0.15332 (9)	0.88096 (10)	0.0185 (3)
H20	0.9445	0.1482	0.9163	0.022*
C21	1.10967 (16)	0.12763 (9)	0.90265 (10)	0.0200 (4)
H21	1.1327	0.1036	0.9523	0.024*
C22	1.18839 (16)	0.13686 (10)	0.85225 (10)	0.0205 (4)
H22	1.2657	0.1202	0.8679	0.025*
C23	1.15429 (15)	0.17043 (9)	0.77888 (10)	0.0174 (3)
H23	1.2084	0.1772	0.7445	0.021*
C24	1.07546 (13)	0.18937 (9)	0.59394 (9)	0.0126 (3)
C25	1.12436 (14)	0.22770 (10)	0.53789 (10)	0.0173 (3)
H25	1.1188	0.2806	0.5352	0.021*
C26	1.18133 (16)	0.18975 (11)	0.48554 (10)	0.0221 (4)
H26	1.2131	0.2167	0.4468	0.027*
C27	1.19186 (15)	0.11293 (11)	0.48970 (10)	0.0213 (4)
H27	1.2311	0.0870	0.4541	0.026*
C28	1.14494 (15)	0.07399 (10)	0.54588 (10)	0.0196 (4)
H28	1.1529	0.0213	0.5492	0.024*
C29	1.08614 (14)	0.11131 (9)	0.59764 (10)	0.0171 (3)
H29	1.0532	0.0840	0.6355	0.020*
C30	0.50095 (13)	0.29538 (9)	0.58785 (9)	0.0125 (3)

Fortsetzung Tabelle 131				
C31	0.50739 (14)	0.34768 (9)	0.52796 (10)	0.0160 (3)
H31	0.5599	0.3400	0.4926	0.019*
C32	0.43763 (15)	0.41060 (10)	0.51998 (10)	0.0187 (3)
H32	0.4413	0.4451	0.4784	0.022*
C33	0.36263 (15)	0.42337 (9)	0.57230 (10)	0.0199 (4)
H33	0.3150	0.4665	0.5667	0.024*
C34	0.35753 (15)	0.37295 (10)	0.63262 (10)	0.0200 (4)
H34	0.3069	0.3819	0.6690	0.024*
C35	0.42601 (14)	0.30915 (9)	0.64043 (10)	0.0160 (3)
H35	0.4216	0.2747	0.6819	0.019*
C36	0.54231 (14)	0.15398 (9)	0.66905 (9)	0.0128 (3)
C37	0.61684 (15)	0.13859 (10)	0.73983 (10)	0.0178 (3)
H37	0.6936	0.1573	0.7481	0.021*
C38	0.58016 (16)	0.09615 (10)	0.79869 (10)	0.0219 (4)
H38	0.6311	0.0870	0.8473	0.026*
C39	0.46934 (16)	0.06734 (10)	0.78628 (10)	0.0207 (4)
H39	0.4446	0.0376	0.8259	0.025*
C40	0.39441 (15)	0.08200 (9)	0.71592 (10)	0.0185 (3)
H40	0.3184	0.0621	0.7074	0.022*
C41	0.42990 (14)	0.12566 (9)	0.65778 (10)	0.0155 (3)
H41	0.3776	0.1363	0.6102	0.019*
C42	0.53590 (14)	0.16368 (9)	0.49980 (9)	0.0152 (3)
C43	0.45685 (15)	0.19496 (11)	0.43836 (10)	0.0213 (4)
H43	0.4271	0.2435	0.4444	0.026*
C44	0.42115 (17)	0.15582 (12)	0.36830 (11)	0.0266 (4)
H44	0.3672	0.1778	0.3268	0.032*
C45	0.46304 (18)	0.08581 (12)	0.35853 (12)	0.0317 (5)
H45	0.4389	0.0593	0.3105	0.038*
C46	0.5403 (2)	0.05446 (13)	0.41912 (14)	0.0473 (7)
H46	0.5693	0.0058	0.4128	0.057*
C47	0.5768 (2)	0.09282 (12)	0.48948 (13)	0.0366 (5)
H47	0.6302	0.0702	0.5308	0.044*

Tabelle 131: Atomkoordinaten zu *trans*-Chlor-[*N*-(phenyl)sydnnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II).

Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2]						
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd1	0.00897 (6)	0.00918 (6)	0.00871 (6)	0.00039 (4)	0.00114 (4)	-0.00002 (4)
Cl1	0.0184 (2)	0.01072 (18)	0.0301 (2)	0.00057 (14)	0.00500 (17)	0.00178 (15)
P1	0.00903 (18)	0.01122 (18)	0.00911 (17)	0.00109 (14)	0.00125 (14)	0.00037 (14)
P2	0.00970 (19)	0.01212 (19)	0.00900 (18)	-0.00037 (14)	0.00103 (14)	0.00011 (14)
C1	0.0085 (7)	0.0145 (7)	0.0167 (8)	0.0011 (6)	0.0002 (6)	-0.0024 (6)
C2	0.0089 (8)	0.0185 (8)	0.0243 (9)	0.0001 (6)	0.0016 (6)	0.0031 (7)
O2	0.0211 (7)	0.0310 (7)	0.0199 (6)	0.0003 (5)	0.0027 (5)	0.0098 (5)
O3	0.0241 (7)	0.0153 (6)	0.0369 (8)	0.0036 (5)	0.0044 (6)	0.0071 (5)
N4	0.0287 (9)	0.0144 (7)	0.0338 (9)	0.0034 (6)	0.0058 (7)	-0.0015 (6)
N5	0.0133 (7)	0.0137 (7)	0.0231 (7)	0.0020 (5)	0.0033 (6)	-0.0032 (6)
C6	0.0176 (9)	0.0236 (9)	0.0166 (8)	0.0072 (7)	-0.0001 (7)	-0.0090 (7)
C7	0.0193 (9)	0.0337 (10)	0.0152 (8)	0.0037 (8)	0.0029 (7)	-0.0069 (7)
C8	0.0316 (11)	0.0496 (13)	0.0197 (9)	0.0099 (9)	0.0103 (8)	-0.0005 (9)
C9	0.0347 (12)	0.0718 (17)	0.0145 (9)	0.0204 (12)	0.0036 (8)	-0.0062 (10)
C10	0.0256 (11)	0.0582 (15)	0.0239 (10)	0.0146 (10)	-0.0105 (8)	-0.0243 (10)
C11	0.0164 (9)	0.0354 (11)	0.0342 (11)	0.0039 (8)	0.0008 (8)	-0.0183 (9)
C12	0.0103 (7)	0.0123 (7)	0.0140 (7)	0.0016 (6)	0.0038 (6)	-0.0013 (6)
C13	0.0121 (8)	0.0175 (8)	0.0146 (8)	0.0017 (6)	0.0010 (6)	-0.0016 (6)
C14	0.0189 (9)	0.0145 (8)	0.0203 (8)	0.0034 (6)	0.0030 (7)	0.0036 (6)
C15	0.0184 (9)	0.0118 (8)	0.0270 (9)	0.0009 (6)	0.0025 (7)	-0.0030 (7)
C16	0.0166 (8)	0.0185 (8)	0.0187 (8)	0.0003 (7)	0.0003 (7)	-0.0063 (7)
C17	0.0135 (8)	0.0163 (8)	0.0142 (8)	0.0009 (6)	0.0020 (6)	0.0004 (6)
C18	0.0152 (8)	0.0110 (7)	0.0107 (7)	0.0012 (6)	0.0006 (6)	-0.0007 (6)
C19	0.0143 (8)	0.0160 (8)	0.0136 (7)	-0.0011 (6)	0.0012 (6)	-0.0016 (6)
C20	0.0250 (9)	0.0191 (8)	0.0121 (8)	-0.0045 (7)	0.0048 (7)	-0.0011 (6)
C21	0.0306 (10)	0.0151 (8)	0.0124 (8)	0.0031 (7)	-0.0013 (7)	0.0006 (6)
C22	0.0218 (9)	0.0198 (8)	0.0179 (8)	0.0085 (7)	-0.0016 (7)	-0.0010 (7)
C23	0.0163 (8)	0.0192 (8)	0.0165 (8)	0.0048 (6)	0.0028 (6)	-0.0009 (6)
C24	0.0101 (7)	0.0162 (8)	0.0113 (7)	0.0014 (6)	0.0012 (6)	-0.0025 (6)
C25	0.0173 (8)	0.0185 (8)	0.0166 (8)	0.0037 (7)	0.0042 (6)	0.0010 (7)
C26	0.0220 (9)	0.0295 (10)	0.0167 (8)	0.0048 (8)	0.0087 (7)	0.0022 (7)
C27	0.0182 (9)	0.0302 (10)	0.0150 (8)	0.0067 (7)	0.0018 (7)	-0.0061 (7)
C28	0.0176 (9)	0.0174 (8)	0.0227 (9)	0.0027 (7)	0.0004 (7)	-0.0054 (7)
C29	0.0155 (8)	0.0166 (8)	0.0192 (8)	0.0013 (6)	0.0035 (7)	-0.0009 (6)

Fortsetzung Tabelle 132						
C30	0.0101 (7)	0.0137 (7)	0.0123 (7)	-0.0007 (6)	-0.0021 (6)	-0.0008 (6)
C31	0.0115 (8)	0.0199 (8)	0.0160 (8)	-0.0025 (6)	0.0007 (6)	0.0014 (6)
C32	0.0176 (9)	0.0171 (8)	0.0191 (8)	-0.0028 (7)	-0.0034 (7)	0.0037 (7)
C33	0.0180 (9)	0.0145 (8)	0.0248 (9)	0.0026 (7)	-0.0032 (7)	-0.0020 (7)
C34	0.0190 (9)	0.0203 (9)	0.0212 (9)	0.0039 (7)	0.0051 (7)	-0.0034 (7)
C35	0.0174 (8)	0.0159 (8)	0.0144 (8)	0.0003 (6)	0.0021 (6)	0.0009 (6)
C36	0.0141 (8)	0.0123 (7)	0.0125 (7)	0.0005 (6)	0.0036 (6)	0.0008 (6)
C37	0.0132 (8)	0.0232 (9)	0.0169 (8)	-0.0008 (7)	0.0023 (6)	0.0029 (7)
C38	0.0222 (9)	0.0286 (10)	0.0148 (8)	0.0025 (7)	0.0029 (7)	0.0075 (7)
C39	0.0244 (9)	0.0205 (9)	0.0198 (8)	0.0013 (7)	0.0110 (7)	0.0052 (7)
C40	0.0152 (8)	0.0158 (8)	0.0261 (9)	-0.0012 (6)	0.0085 (7)	0.0001 (7)
C41	0.0135 (8)	0.0151 (8)	0.0172 (8)	0.0004 (6)	0.0012 (6)	0.0000 (6)
C42	0.0150 (8)	0.0178 (8)	0.0127 (7)	-0.0050 (6)	0.0022 (6)	-0.0031 (6)
C43	0.0183 (9)	0.0264 (9)	0.0180 (8)	0.0006 (7)	-0.0003 (7)	-0.0042 (7)
C44	0.0226 (10)	0.0397 (11)	0.0156 (8)	-0.0027 (8)	-0.0023 (7)	-0.0043 (8)
C45	0.0341 (11)	0.0366 (11)	0.0222 (9)	-0.0055 (9)	-0.0011 (8)	-0.0156 (8)
C46	0.0632 (17)	0.0292 (12)	0.0408 (13)	0.0116 (11)	-0.0142 (12)	-0.0210 (10)
C47	0.0465 (13)	0.0251 (10)	0.0305 (11)	0.0088 (9)	-0.0137 (9)	-0.0106 (8)

Tabelle 132: Auslenkungsparameter zu *trans*-Chlor-[*N*-(phenyl)sydnnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II).

Bindungslängen [Å]			
Pd1-C1	1.9997 (16)	C22-C23	1.387 (2)
Pd1-P1	2.3481 (4)	C22-H22	0.9500
Pd1-Cl1	2.3511 (4)	C23-H23	0.9500
Pd1-P2	2.3557 (4)	C24-C25	1.388 (2)
P1-C18	1.8153 (16)	C24-C29	1.405 (2)
P1-C12	1.8257 (16)	C25-C26	1.391 (2)
P1-C24	1.8327 (16)	C25-H25	0.9500
P2-C30	1.8242 (16)	C26-C27	1.383 (3)
P2-C36	1.8258 (16)	C26-H26	0.9500
P2-C42	1.8299 (16)	C27-C28	1.382 (3)
C1-N5	1.348 (2)	C27-H27	0.9500
C1-C2	1.413 (2)	C28-C29	1.391 (2)
C2-O2	1.225 (2)	C28-H28	0.9500
C2-O3	1.408 (2)	C29-H29	0.9500
O3-N4	1.382 (2)	C30-C35	1.392 (2)

Fortsetzung Tabelle 133			
N4-N5	1.330 (2)	C30-C31	1.402 (2)
N5-C6	1.444 (2)	C31-C32	1.387 (2)
C6-C7	1.374 (3)	C31-H31	0.9500
C6-C11	1.387 (2)	C32-C33	1.386 (3)
C7-C8	1.396 (3)	C32-H32	0.9500
C7-H7	0.9500	C33-C34	1.383 (2)
C8-C9	1.373 (3)	C33-H33	0.9500
C8-H8	0.9500	C34-C35	1.392 (2)
C9-C10	1.389 (4)	C34-H34	0.9500
C9-H9	0.9500	C35-H35	0.9500
C10-C11	1.394 (3)	C36-C37	1.392 (2)
C10-H10	0.9500	C36-C41	1.399 (2)
C11-H11	0.9500	C37-C38	1.393 (2)
C12-C17	1.398 (2)	C37-H37	0.9500
C12-C13	1.399 (2)	C38-C39	1.384 (3)
C13-C14	1.387 (2)	C38-H38	0.9500
C13-H13	0.9500	C39-C40	1.387 (2)
C14-C15	1.390 (2)	C39-H39	0.9500
C14-H14	0.9500	C40-C41	1.389 (2)
C15-C16	1.381 (2)	C40-H40	0.9500
C15-H15	0.9500	C41-H41	0.9500
C16-C17	1.392 (2)	C42-C47	1.380 (3)
C16-H16	0.9500	C42-C43	1.393 (2)
C17-H17	0.9500	C43-C44	1.390 (2)
C18-C19	1.389 (2)	C43-H43	0.9500
C18-C23	1.397 (2)	C44-C45	1.369 (3)
C19-C20	1.388 (2)	C44-H44	0.9500
C19-H19	0.9500	C45-C46	1.373 (3)
C20-C21	1.384 (3)	C45-H45	0.9500
C20-H20	0.9500	C46-C47	1.388 (3)
C21-C22	1.386 (3)	C46-H46	0.9500
C21-H21	0.9500	C47-H47	0.9500

Tabelle 133: Bindungslängen zu *trans*-Chlor-[*N*-(phenyl)sydnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II).

Bindungswinkel [°]			
C1-Pd1-P1	92.23 (5)	C21-C22-H22	120.0
C1-Pd1-C11	178.71 (5)	C23-C22-H22	120.0
P1-Pd1-C11	86.479 (14)	C22-C23-C18	120.01 (16)
C1-Pd1-P2	90.72 (5)	C22-C23-H23	120.0
P1-Pd1-P2	175.308 (14)	C18-C23-H23	120.0

Fortsetzung Tabelle 134			
Cl1-Pd1-P2	90.572 (15)	C25-C24-C29	118.62 (15)
C18-P1-C12	103.90 (7)	C25-C24-P1	121.56 (12)
C18-P1-C24	104.01 (7)	C29-C24-P1	119.77 (12)
C12-P1-C24	106.31 (7)	C24-C25-C26	120.89 (16)
C18-P1-Pd1	110.42 (5)	C24-C25-H25	119.6
C12-P1-Pd1	116.35 (5)	C26-C25-H25	119.6
C24-P1-Pd1	114.63 (5)	C27-C26-C25	120.17 (17)
C30-P2-C36	104.70 (7)	C27-C26-H26	119.9
C30-P2-C42	103.54 (7)	C25-C26-H26	119.9
C36-P2-C42	104.73 (7)	C28-C27-C26	119.67 (16)
C30-P2-Pd1	117.23 (5)	C28-C27-H27	120.2
C36-P2-Pd1	110.43 (5)	C26-C27-H27	120.2
C42-P2-Pd1	114.99 (6)	C27-C28-C29	120.60 (16)
N5-C1-C2	103.80 (14)	C27-C28-H28	119.7
N5-C1-Pd1	127.55 (12)	C29-C28-H28	119.7
C2-C1-Pd1	128.63 (12)	C28-C29-C24	120.04 (16)
O2-C2-O3	119.55 (15)	C28-C29-H29	120.0
O2-C2-C1	134.82 (17)	C24-C29-H29	120.0
O3-C2-C1	105.61 (14)	C35-C30-C31	118.67 (15)
N4-O3-C2	111.05 (13)	C35-C30-P2	122.58 (12)
N5-N4-O3	102.41 (13)	C31-C30-P2	118.75 (12)
N4-N5-C1	117.13 (15)	C32-C31-C30	120.44 (16)
N4-N5-C6	115.96 (14)	C32-C31-H31	119.8
C1-N5-C6	126.79 (14)	C30-C31-H31	119.8
C7-C6-C11	121.62 (18)	C33-C32-C31	120.33 (16)
C7-C6-N5	119.53 (15)	C33-C32-H32	119.8
C11-C6-N5	118.80 (18)	C31-C32-H32	119.8
C6-C7-C8	119.61 (18)	C34-C33-C32	119.64 (16)
C6-C7-H7	120.2	C34-C33-H33	120.2
C8-C7-H7	120.2	C32-C33-H33	120.2
C9-C8-C7	119.6 (2)	C33-C34-C35	120.43 (16)
C9-C8-H8	120.2	C33-C34-H34	119.8
C7-C8-H8	120.2	C35-C34-H34	119.8
C8-C9-C10	120.5 (2)	C34-C35-C30	120.46 (15)
C8-C9-H9	119.7	C34-C35-H35	119.8

Fortsetzung Tabelle 134			
C10-C9-H9	119.7	C30-C35-H35	119.8
C9-C10-C11	120.35 (19)	C37-C36-C41	118.83 (15)
C9-C10-H10	119.8	C37-C36-P2	120.39 (12)
C11-C10-H10	119.8	C41-C36-P2	120.77 (12)
C6-C11-C10	118.2 (2)	C36-C37-C38	120.73 (16)
C6-C11-H11	120.9	C36-C37-H37	119.6
C10-C11-H11	120.9	C38-C37-H37	119.6
C17-C12-C13	118.63 (15)	C39-C38-C37	119.89 (16)
C17-C12-P1	121.35 (12)	C39-C38-H38	120.1
C13-C12-P1	119.83 (12)	C37-C38-H38	120.1
C14-C13-C12	120.77 (15)	C38-C39-C40	119.94 (16)
C14-C13-H13	119.6	C38-C39-H39	120.0
C12-C13-H13	119.6	C40-C39-H39	120.0
C13-C14-C15	120.00 (16)	C39-C40-C41	120.31 (16)
C13-C14-H14	120.0	C39-C40-H40	119.8
C15-C14-H14	120.0	C41-C40-H40	119.8
C16-C15-C14	119.80 (16)	C40-C41-C36	120.27 (15)
C16-C15-H15	120.1	C40-C41-H41	119.9
C14-C15-H15	120.1	C36-C41-H41	119.9
C15-C16-C17	120.47 (16)	C47-C42-C43	118.32 (16)
C15-C16-H16	119.8	C47-C42-P2	117.98 (13)
C17-C16-H16	119.8	C43-C42-P2	123.70 (13)
C16-C17-C12	120.32 (15)	C44-C43-C42	120.58 (17)
C16-C17-H17	119.8	C44-C43-H43	119.7
C12-C17-H17	119.8	C42-C43-H43	119.7
C19-C18-C23	119.44 (15)	C45-C44-C43	120.55 (18)
C19-C18-P1	119.48 (12)	C45-C44-H44	119.7
C23-C18-P1	121.05 (12)	C43-C44-H44	119.7
C20-C19-C18	120.39 (16)	C44-C45-C46	119.13 (18)
C20-C19-H19	119.8	C44-C45-H45	120.4
C18-C19-H19	119.8	C46-C45-H45	120.4
C21-C20-C19	119.80 (16)	C45-C46-C47	121.0 (2)
C21-C20-H20	120.1	C45-C46-H46	119.5
C19-C20-H20	120.1	C47-C46-H46	119.5
C20-C21-C22	120.31 (16)	C42-C47-C46	120.41 (19)

Fortsetzung Tabelle 134			
C20-C21-H21	119.8	C42-C47-H47	119.8
C22-C21-H21	119.8	C46-C47-H47	119.8
C21-C22-C23	119.99 (16)		

Tabelle 134: Bindungswinkel zu *trans*-Chlor-[*N*-(phenyl)sydnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II).

Torsionswinkel [°]			
C1-Pd1-P1-C18	119.96 (7)	C18-C19-C20-C21	-0.1 (2)
Cl1-Pd1-P1-C18	-60.11 (6)	C19-C20-C21-C22	1.8 (3)
C1-Pd1-P1-C12	1.89 (7)	C20-C21-C22-C23	-1.5 (3)
Cl1-Pd1-P1-C12	-178.17 (6)	C21-C22-C23-C18	-0.6 (3)
C1-Pd1-P1-C24	-122.99 (7)	C19-C18-C23-C22	2.3 (2)
Cl1-Pd1-P1-C24	56.94 (6)	P1-C18-C23-C22	-179.56 (13)
C1-Pd1-P2-C30	-5.64 (7)	C18-P1-C24-C25	-138.00 (14)
Cl1-Pd1-P2-C30	174.34 (6)	C12-P1-C24-C25	-28.68 (15)
C1-Pd1-P2-C36	-125.39 (7)	Pd1-P1-C24-C25	101.34 (13)
Cl1-Pd1-P2-C36	54.59 (6)	C18-P1-C24-C29	44.66 (15)
C1-Pd1-P2-C42	116.39 (8)	C12-P1-C24-C29	153.98 (13)
Cl1-Pd1-P2-C42	-63.63 (6)	Pd1-P1-C24-C29	-76.00 (13)
P1-Pd1-C1-N5	-82.54 (14)	C29-C24-C25-C26	1.0 (2)
P2-Pd1-C1-N5	93.81 (14)	P1-C24-C25-C26	-176.41 (13)
P1-Pd1-C1-C2	95.25 (14)	C24-C25-C26-C27	-1.2 (3)
P2-Pd1-C1-C2	-88.40 (14)	C25-C26-C27-C28	0.3 (3)
N5-C1-C2-O2	178.09 (19)	C26-C27-C28-C29	0.7 (3)
Pd1-C1-C2-O2	-0.1 (3)	C27-C28-C29-C24	-0.9 (3)
N5-C1-C2-O3	-0.50 (17)	C25-C24-C29-C28	0.1 (2)
Pd1-C1-C2-O3	-178.69 (11)	P1-C24-C29-C28	177.52 (13)
O2-C2-O3-N4	-178.40 (15)	C36-P2-C30-C35	6.77 (15)
C1-C2-O3-N4	0.45 (18)	C42-P2-C30-C35	116.25 (14)
C2-O3-N4-N5	-0.20 (18)	Pd1-P2-C30-C35	-115.97 (13)
O3-N4-N5-C1	-0.16 (19)	C36-P2-C30-C31	-172.68 (12)
O3-N4-N5-C6	176.17 (13)	C42-P2-C30-C31	-63.19 (14)
C2-C1-N5-N4	0.43 (19)	Pd1-P2-C30-C31	64.58 (13)
Pd1-C1-N5-N4	178.65 (12)	C35-C30-C31-C32	-2.0 (2)
C2-C1-N5-C6	-175.45 (15)	P2-C30-C31-C32	177.45 (13)
Pd1-C1-N5-C6	2.8 (2)	C30-C31-C32-C33	1.5 (2)

Fortsetzung Tabelle 135			
N4-N5-C6-C7	126.23 (18)	C31-C32-C33-C34	-0.1 (3)
C1-N5-C6-C7	-57.9 (2)	C32-C33-C34-C35	-0.8 (3)
N4-N5-C6-C11	-56.1 (2)	C33-C34-C35-C30	0.3 (3)
C1-N5-C6-C11	119.83 (19)	C31-C30-C35-C34	1.1 (2)
C11-C6-C7-C8	-2.9 (3)	P2-C30-C35-C34	-178.32 (13)
N5-C6-C7-C8	174.67 (16)	C30-P2-C36-C37	-114.52 (14)
C6-C7-C8-C9	1.3 (3)	C42-P2-C36-C37	136.86 (14)
C7-C8-C9-C10	0.8 (3)	Pd1-P2-C36-C37	12.53 (15)
C8-C9-C10-C11	-1.4 (3)	C30-P2-C36-C41	64.30 (14)
C7-C6-C11-C10	2.4 (3)	C42-P2-C36-C41	-44.32 (15)
N5-C6-C11-C10	-175.25 (16)	Pd1-P2-C36-C41	-168.65 (12)
C9-C10-C11-C6	-0.2 (3)	C41-C36-C37-C38	-0.4 (3)
C18-P1-C12-C17	-3.93 (15)	P2-C36-C37-C38	178.46 (14)
C24-P1-C12-C17	-113.34 (14)	C36-C37-C38-C39	1.5 (3)
Pd1-P1-C12-C17	117.65 (12)	C37-C38-C39-C40	-1.2 (3)
C18-P1-C12-C13	-178.84 (13)	C38-C39-C40-C41	-0.2 (3)
C24-P1-C12-C13	71.76 (14)	C39-C40-C41-C36	1.3 (3)
Pd1-P1-C12-C13	-57.26 (14)	C37-C36-C41-C40	-1.0 (2)
C17-C12-C13-C14	1.0 (2)	P2-C36-C41-C40	-179.85 (13)
P1-C12-C13-C14	176.05 (13)	C30-P2-C42-C47	-172.35 (16)
C12-C13-C14-C15	-1.5 (3)	C36-P2-C42-C47	-62.89 (17)
C13-C14-C15-C16	1.1 (3)	Pd1-P2-C42-C47	58.49 (17)
C14-C15-C16-C17	-0.2 (3)	C30-P2-C42-C43	8.35 (17)
C15-C16-C17-C12	-0.3 (3)	C36-P2-C42-C43	117.82 (15)
C13-C12-C17-C16	-0.1 (2)	Pd1-P2-C42-C43	-120.81 (14)
P1-C12-C17-C16	-175.06 (13)	C47-C42-C43-C44	-0.6 (3)
C12-P1-C18-C19	101.92 (14)	P2-C42-C43-C44	178.73 (14)
C24-P1-C18-C19	-146.98 (13)	C42-C43-C44-C45	0.0 (3)
Pd1-P1-C18-C19	-23.54 (14)	C43-C44-C45-C46	0.4 (3)
C12-P1-C18-C23	-76.18 (14)	C44-C45-C46-C47	-0.4 (4)
C24-P1-C18-C23	34.92 (15)	C43-C42-C47-C46	0.6 (3)
Pd1-P1-C18-C23	158.36 (12)	P2-C42-C47-C46	-178.7 (2)
C23-C18-C19-C20	-2.0 (2)	C45-C46-C47-C42	-0.1 (4)
P1-C18-C19-C20	179.86 (13)		

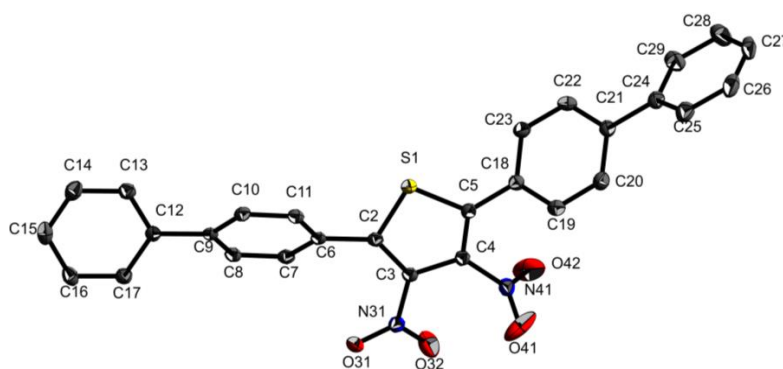
Tabelle 135: Torsionswinkel zu *trans*-Chlor-[*N*-(phenyl)sydnnon-4-yl]-bis-triphenylphosphin-palladium(II).

Wasserstoffbrücken [Å und °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C29-H29...C11	0.95	2.75	3.2954 (18)	117
C31-H31...O2	0.95	2.57	3.341 (2)	139
C37-H37...C11	0.95	2.93	3.3808 (18)	111
C47-H47...C11	0.95	2.58	3.378 (2)	141

Tabelle 136: Wasserstoffbrücken.

17.15 2,5-Di[(1,1'-biphenyl)-4-yl]-3,4-dinitrothiophen (119)



Kristalldaten

C ₂₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	<i>F</i> (000) = 992
<i>M_r</i> = 478.50	<i>D_x</i> = 1.435 Mg m ⁻³
Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (no.14)	Mo <i>K</i> α radiation. λ = 0.71073 Å
<i>a</i> = 7.2852 (5) Å	Cell parameters from 9698 reflections
<i>b</i> = 22.5126 (16) Å	θ = 3.1–27.5°
<i>c</i> = 13.8271 (10) Å	μ = 0.19 mm ⁻¹
β = 102.384 (2)°	<i>T</i> = 123 K
<i>V</i> = 2215.0 (3) Å ³	Blocks, yellow
<i>Z</i> = 4	0.30 × 0.12 × 0.10 mm

Tabelle 137: Kristalldaten zu 2,5-Di[(1,1'-biphenyl)-4-yl]-3,4-dinitrothiophen.

Datenakquise

Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	5106 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	4658 reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)

Fortsetzung Tabelle 138	
Detector resolution: 10.4167 pixels mm ⁻¹	$R_{\text{int}} = 0.031$
rotation in ϕ and ω , 1°, shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 27.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.4^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>SADABS</i> (Sheldrick, 2014)	$h = -9 \rightarrow 9$
$T_{\text{min}} = 0.935$, $T_{\text{max}} = 0.988$	$k = -29 \rightarrow 29$
79025 measured reflections	$l = -17 \rightarrow 17$

Tabelle 138: Datenakquise zu 2,5-Di[(1,1'-biphenyl)-4-yl]-3,4-dinitrothiophen.

Verfeinerung	
Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.042$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.105$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0398P)^2 + 2.1497P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.06$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.002$
5106 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 1.15 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
317 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.34 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014), $F_c^* = kF_c[1 + 0.001xF_c^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.0060 (9)

Tabelle 139: Datenverfeinerung zu 2,5-Di[(1,1'-biphenyl)-4-yl]-3,4-dinitrothiophen.

Details zur Rechnung

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[302].

Spezielle Details

Experimental. dx = 40 mm, 1 deg., 5+1 runs, 1168 frames, 25 sec./frame

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s.

planes.

Refinement. high difference electron density near C28/C29, probably disorder of phenyl-ring.

Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivaltenisotrope Auslenkungsparameter [Å]				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
S1	0.23747 (5)	0.68856 (2)	0.53586 (3)	0.01772 (11)
C2	0.24923 (19)	0.63889 (7)	0.44266 (11)	0.0158 (3)
C3	0.2537 (2)	0.66982 (7)	0.35717 (11)	0.0163 (3)
N31	0.26412 (18)	0.64377 (6)	0.26290 (9)	0.0189 (3)
O31	0.32113 (18)	0.59302 (5)	0.26000 (9)	0.0273 (3)
O32	0.2168 (3)	0.67477 (6)	0.18951 (10)	0.0511 (5)
C4	0.2466 (2)	0.73257 (7)	0.36923 (11)	0.0169 (3)
N41	0.2449 (2)	0.77598 (6)	0.29013 (10)	0.0236 (3)
O41	0.3881 (2)	0.78385 (9)	0.26098 (11)	0.0526 (5)
O42	0.1018 (3)	0.80305 (9)	0.25994 (13)	0.0651 (6)
C5	0.2407 (2)	0.75027 (7)	0.46267 (11)	0.0176 (3)
C6	0.24905 (19)	0.57518 (6)	0.46709 (11)	0.0155 (3)
C7	0.1497 (2)	0.53349 (7)	0.40102 (11)	0.0170 (3)
H7	0.0804	0.5460	0.3381	0.020*
C8	0.1518 (2)	0.47417 (7)	0.42679 (11)	0.0172 (3)
H8	0.0846	0.4463	0.3809	0.021*
C9	0.25115 (19)	0.45432 (6)	0.51920 (11)	0.0155 (3)
C10	0.3453 (2)	0.49633 (7)	0.58660 (11)	0.0165 (3)
H10	0.4100	0.4840	0.6506	0.020*
C11	0.3446 (2)	0.55583 (7)	0.56058 (11)	0.0167 (3)
H11	0.4098	0.5838	0.6068	0.020*
C12	0.2548 (2)	0.39024 (7)	0.54363 (11)	0.0166 (3)
C13	0.2447 (2)	0.37061 (7)	0.63842 (12)	0.0200 (3)
H13	0.2382	0.3989	0.6886	0.024*
C14	0.2440 (2)	0.31049 (7)	0.65996 (13)	0.0238 (3)
H14	0.2349	0.2977	0.7243	0.029*
C15	0.2565 (2)	0.26872 (7)	0.58723 (13)	0.0247 (3)
H15	0.2559	0.2275	0.6019	0.030*
C16	0.2700 (2)	0.28754 (7)	0.49324 (12)	0.0215 (3)
H16	0.2809	0.2592	0.4439	0.026*

Fortsetzung Tabelle 140				
C17	0.2674 (2)	0.34781 (7)	0.47141 (12)	0.0192 (3)
H17	0.2743	0.3604	0.4067	0.023*
C18	0.2425 (2)	0.81053 (7)	0.50412 (11)	0.0186 (3)
C19	0.3783 (2)	0.85148 (7)	0.49075 (12)	0.0231 (3)
H19	0.4701	0.8405	0.4546	0.028*
C20	0.3796 (2)	0.90813 (7)	0.53009 (12)	0.0245 (3)
H20	0.4729	0.9357	0.5205	0.029*
C21	0.2465 (2)	0.92549 (7)	0.58359 (11)	0.0210 (3)
C22	0.1121 (2)	0.88414 (7)	0.59711 (12)	0.0224 (3)
H22	0.0202	0.8951	0.6332	0.027*
C23	0.1103 (2)	0.82727 (7)	0.55881 (11)	0.0217 (3)
H23	0.0187	0.7995	0.5698	0.026*
C24	0.2444 (3)	0.98676 (7)	0.62335 (11)	0.0245 (3)
C25	0.4110 (3)	1.01848 (8)	0.65502 (13)	0.0303 (4)
H25	0.5279	1.0005	0.6525	0.036*
C26	0.4067 (3)	1.07638 (8)	0.69032 (13)	0.0381 (5)
H26	0.5212	1.0976	0.7108	0.046*
C27	0.2442 (3)	1.10271 (8)	0.69591 (13)	0.0379 (5)
H27	0.2446	1.1420	0.7211	0.045*
C28	0.0733 (3)	1.07227 (9)	0.66446 (14)	0.0386 (5)
H28	-0.0422	1.0910	0.6675	0.046*
C29	0.0747 (3)	1.01454 (8)	0.62885 (13)	0.0311 (4)
H29	-0.0404	0.9937	0.6080	0.037*

Tabelle 140: Atomkoordinaten zu 2,5-Di[(1,1'-biphenyl)-4-yl]-3,4-dinitrothiophen.

Atomare Auslenkungsparameter [\AA^2]						
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.02118 (19)	0.01724 (19)	0.01633 (18)	0.00141 (13)	0.00758 (14)	0.00069 (13)
C2	0.0131 (6)	0.0172 (7)	0.0178 (7)	0.0010 (5)	0.0049 (5)	-0.0004 (5)
C3	0.0141 (6)	0.0174 (7)	0.0180 (7)	0.0013 (5)	0.0048 (5)	0.0004 (5)
N31	0.0199 (6)	0.0198 (6)	0.0171 (6)	-0.0012 (5)	0.0044 (5)	-0.0001 (5)
O31	0.0398 (7)	0.0209 (6)	0.0254 (6)	0.0069 (5)	0.0163 (5)	-0.0001 (5)
O32	0.1032 (14)	0.0297 (7)	0.0174 (6)	0.0174 (8)	0.0063 (7)	0.0028 (5)
C4	0.0166 (7)	0.0168 (7)	0.0175 (7)	0.0009 (5)	0.0041 (5)	0.0017 (5)

Fortsetzung Tabelle 141						
N41	0.0356 (8)	0.0177 (6)	0.0174 (6)	0.0018 (6)	0.0056 (6)	0.0006 (5)
O41	0.0353 (8)	0.0831 (12)	0.0375 (8)	-0.0177 (8)	0.0031 (6)	0.0310 (8)
O42	0.0736 (12)	0.0801 (13)	0.0506 (10)	0.0550 (10)	0.0335 (9)	0.0406 (9)
C5	0.0169 (7)	0.0171 (7)	0.0195 (7)	0.0008 (5)	0.0051 (6)	0.0021 (5)
C6	0.0135 (6)	0.0165 (7)	0.0183 (7)	0.0023 (5)	0.0075 (5)	0.0014 (5)
C7	0.0147 (6)	0.0207 (7)	0.0161 (7)	0.0030 (5)	0.0039 (5)	0.0011 (5)
C8	0.0150 (6)	0.0192 (7)	0.0181 (7)	-0.0003 (5)	0.0052 (5)	-0.0023 (5)
C9	0.0134 (6)	0.0161 (7)	0.0185 (7)	0.0014 (5)	0.0073 (5)	0.0001 (5)
C10	0.0149 (6)	0.0197 (7)	0.0151 (6)	0.0015 (5)	0.0038 (5)	0.0014 (5)
C11	0.0152 (7)	0.0188 (7)	0.0168 (7)	-0.0002 (5)	0.0050 (5)	-0.0018 (5)
C12	0.0122 (6)	0.0165 (7)	0.0212 (7)	0.0006 (5)	0.0041 (5)	0.0005 (5)
C13	0.0181 (7)	0.0211 (7)	0.0212 (7)	0.0017 (6)	0.0051 (6)	0.0006 (6)
C14	0.0214 (8)	0.0240 (8)	0.0255 (8)	0.0003 (6)	0.0038 (6)	0.0062 (6)
C15	0.0220 (8)	0.0166 (7)	0.0331 (9)	-0.0002 (6)	0.0007 (6)	0.0028 (6)
C16	0.0181 (7)	0.0176 (7)	0.0281 (8)	-0.0012 (6)	0.0030 (6)	-0.0045 (6)
C17	0.0168 (7)	0.0194 (7)	0.0221 (7)	-0.0010 (6)	0.0053 (6)	-0.0012 (6)
C18	0.0217 (7)	0.0179 (7)	0.0165 (7)	0.0018 (6)	0.0046 (6)	0.0006 (5)
C19	0.0246 (8)	0.0221 (8)	0.0252 (8)	-0.0001 (6)	0.0115 (6)	-0.0013 (6)
C20	0.0281 (8)	0.0211 (8)	0.0261 (8)	-0.0041 (6)	0.0099 (6)	0.0004 (6)
C21	0.0286 (8)	0.0186 (7)	0.0154 (7)	0.0009 (6)	0.0042 (6)	0.0003 (6)
C22	0.0259 (8)	0.0251 (8)	0.0184 (7)	0.0011 (6)	0.0094 (6)	-0.0024 (6)
C23	0.0237 (8)	0.0231 (8)	0.0199 (7)	-0.0032 (6)	0.0081 (6)	-0.0017 (6)
C24	0.0384 (9)	0.0203 (8)	0.0148 (7)	0.0009 (7)	0.0062 (6)	0.0015 (6)
C25	0.0442 (10)	0.0254 (9)	0.0217 (8)	-0.0038 (7)	0.0080 (7)	0.0012 (7)
C26	0.0710 (14)	0.0231 (9)	0.0205 (8)	-0.0140 (9)	0.0102 (9)	0.0003 (7)
C27	0.0817 (16)	0.0155 (8)	0.0169 (8)	-0.0010 (9)	0.0115 (9)	0.0014 (6)
C28	0.0605 (13)	0.0314 (10)	0.0232 (9)	0.0172 (9)	0.0074 (8)	0.0001 (7)
C29	0.0424 (10)	0.0286 (9)	0.0210 (8)	0.0073 (8)	0.0040 (7)	-0.0009 (7)

Tabelle 141: Auslenkungsparameter zu 2,5-Di[(1,1'-biphenyl)-4-yl]-3,4-dinitrothiophen.

Bindungslängen [Å]			
S1-C5	1.7219 (15)	C14-H14	0.9500
S1-C2	1.7220 (15)	C15-C16	1.390 (2)
C2-C3	1.378 (2)	C15-H15	0.9500
C2-C6	1.474 (2)	C16-C17	1.389 (2)

Fortsetzung Tabelle 142			
C3-C4	1.425 (2)	C16-H16	0.9500
C3-N31	1.4461 (19)	C17-H17	0.9500
N31-O32	1.2189 (18)	C18-C19	1.393 (2)
N31-O31	1.2193 (17)	C18-C23	1.398 (2)
C4-C5	1.362 (2)	C19-C20	1.386 (2)
C4-N41	1.4648 (19)	C19-H19	0.9500
N41-O42	1.203 (2)	C20-C21	1.396 (2)
N41-O41	1.209 (2)	C20-H20	0.9500
C5-C18	1.472 (2)	C21-C22	1.392 (2)
C6-C7	1.399 (2)	C21-C24	1.486 (2)
C6-C11	1.400 (2)	C22-C23	1.384 (2)
C7-C8	1.381 (2)	C22-H22	0.9500
C7-H7	0.9500	C23-H23	0.9500
C8-C9	1.400 (2)	C24-C25	1.395 (3)
C8-H8	0.9500	C24-C29	1.402 (3)
C9-C10	1.400 (2)	C25-C26	1.395 (3)
C9-C12	1.480 (2)	C25-H25	0.9500
C10-C11	1.387 (2)	C26-C27	1.341 (3)
C10-H10	0.9500	C26-H26	0.9500
C11-H11	0.9500	C27-C28	1.406 (3)
C12-C17	1.399 (2)	C27-H27	0.9500
C12-C13	1.400 (2)	C28-C29	1.391 (3)
C13-C14	1.386 (2)	C28-H28	0.9500
C13-H13	0.9500	C29-H29	0.9500
C14-C15	1.394 (2)		

Tabelle 142: Bindungslängen zu 2,5-Di[(1,1'-biphenyl)-4-yl]-3,4-dinitrothiophen.

Bindungswinkel [°]			
C5-S1-C2	94.29 (7)	C16-C15-C14	119.84 (15)
C3-C2-C6	133.60 (14)	C16-C15-H15	120.1
C3-C2-S1	109.15 (11)	C14-C15-H15	120.1
C6-C2-S1	117.24 (11)	C17-C16-C15	120.02 (15)
C2-C3-C4	113.11 (13)	C17-C16-H16	120.0
C2-C3-N31	125.71 (13)	C15-C16-H16	120.0
C4-C3-N31	121.18 (13)	C16-C17-C12	120.78 (15)
O32-N31-	123.14 (14)	C16-C17-H17	119.6
O32-N31-C3	117.26 (13)	C12-C17-H17	119.6
O31-N31-C3	119.59 (13)	C19-C18-C23	118.98 (14)
C5-C4-C3	114.23 (13)	C19-C18-C5	120.39 (14)
C5-C4-N41	121.09 (13)	C23-C18-C5	120.62 (14)

Fortsetzung Tabelle 143			
C3-C4-N41	124.68 (13)	C20-C19-C18	120.17 (15)
O42-N41-	123.77 (16)	C20-C19-H19	119.9
O42-N41-C4	117.72 (15)	C18-C19-H19	119.9
O41-N41-C4	118.48 (14)	C19-C20-C21	121.23 (15)
C4-C5-C18	129.77 (14)	C19-C20-H20	119.4
C4-C5-S1	109.20 (11)	C21-C20-H20	119.4
C18-C5-S1	121.00 (11)	C22-C21-C20	118.20 (15)
C7-C6-C11	118.65 (13)	C22-C21-C24	120.52 (15)
C7-C6-C2	121.95 (13)	C20-C21-C24	121.27 (15)
C11-C6-C2	119.35 (13)	C23-C22-C21	121.09 (15)
C8-C7-C6	120.31 (14)	C23-C22-H22	119.5
C8-C7-H7	119.8	C21-C22-H22	119.5
C6-C7-H7	119.8	C22-C23-C18	120.32 (15)
C7-C8-C9	121.27 (14)	C22-C23-H23	119.8
C7-C8-H8	119.4	C18-C23-H23	119.8
C9-C8-H8	119.4	C25-C24-C29	118.19 (16)
C10-C9-C8	118.40 (13)	C25-C24-C21	120.94 (16)
C10-C9-C12	121.61 (13)	C29-C24-C21	120.86 (16)
C8-C9-C12	119.99 (13)	C26-C25-C24	120.34 (19)
C11-C10-C9	120.39 (14)	C26-C25-H25	119.8
C11-C10-H10	119.8	C24-C25-H25	119.8
C9-C10-H10	119.8	C27-C26-C25	121.3 (2)
C10-C11-C6	120.92 (14)	C27-C26-H26	119.3
C10-C11-H11	119.5	C25-C26-H26	119.3
C6-C11-H11	119.5	C26-C27-C28	120.06 (17)
C17-C12-C13	118.51 (14)	C26-C27-H27	120.0
C17-C12-C9	120.21 (13)	C28-C27-H27	120.0
C13-C12-C9	121.28 (13)	C29-C28-C27	119.4 (2)
C14-C13-C12	120.85 (15)	C29-C28-H28	120.3
C14-C13-H13	119.6	C27-C28-H28	120.3
C12-C13-H13	119.6	C28-C29-C24	120.64 (19)
C13-C14-C15	119.98 (15)	C28-C29-H29	119.7
C13-C14-H14	120.0	C24-C29-H29	119.7
C15-C14-H14	120.0		

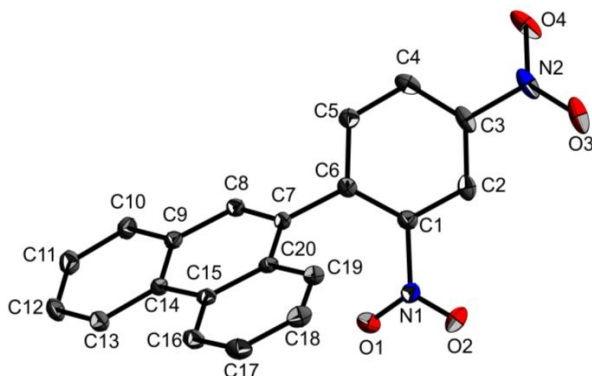
Tabelle 143: Bindungswinkel zu 2,5-Di[(1,1'-biphenyl)-4-yl]-3,4-dinitrothiophen.

Torsionswinkel [°]			
C5-S1-C2-C3	-0.55 (11)	C10-C9-C12-C17	-141.40 (15)
C5-S1-C2-C6	-179.48 (11)	C8-C9-C12-C17	38.6 (2)
C6-C2-C3-C4	178.44 (15)	C10-C9-C12-C13	39.0 (2)
S1-C2-C3-C4	-0.25 (16)	C8-C9-C12-C13	-140.97 (15)
C6-C2-C3-N31	-1.5 (3)	C17-C12-C13-	-1.1 (2)

Fortsetzung Tabelle 144			
S1-C2-C3-N31	179.80 (11)	C9-C12-C13-C14	178.54 (14)
C2-C3-N31-O32	160.76 (17)	C12-C13-C14-	1.0 (2)
C4-C3-N31-O32	-19.2 (2)	C13-C14-C15-	0.1 (2)
C2-C3-N31-O31	-20.2 (2)	C14-C15-C16-	-1.2 (2)
C4-C3-N31-O31	159.84 (14)	C15-C16-C17-	1.2 (2)
C2-C3-C4-C5	1.22 (19)	C13-C12-C17-	-0.1 (2)
N31-C3-C4-C5	-178.82 (13)	C9-C12-C17-C16	-179.67 (14)
C2-C3-C4-N41	-178.53 (13)	C4-C5-C18-C19	-50.3 (2)
N31-C3-C4-N41	1.4 (2)	S1-C5-C18-C19	127.57 (14)
C5-C4-N41-O42	-69.9 (2)	C4-C5-C18-C23	130.81 (18)
C3-C4-N41-O42	109.9 (2)	S1-C5-C18-C23	-51.36 (19)
C5-C4-N41-O41	108.00 (19)	C23-C18-C19-	-0.9 (2)
C3-C4-N41-O41	-72.3 (2)	C5-C18-C19-C20	-179.88 (15)
C3-C4-C5-C18	176.45 (15)	C18-C19-C20-	0.0 (3)
N41-C4-C5-C18	-3.8 (2)	C19-C20-C21-	0.4 (2)
C3-C4-C5-S1	-1.57 (17)	C19-C20-C21-	-178.23 (15)
N41-C4-C5-S1	178.18 (11)	C20-C21-C22-	0.1 (2)
C2-S1-C5-C4	1.22 (12)	C24-C21-C22-	178.74 (15)
C2-S1-C5-C18	-177.01 (13)	C21-C22-C23-	-1.0 (2)
C3-C2-C6-C7	-38.3 (2)	C19-C18-C23-	1.4 (2)
S1-C2-C6-C7	140.32 (12)	C5-C18-C23-C22	-179.63 (15)
C3-C2-C6-C11	144.35 (16)	C22-C21-C24-	148.25 (16)
S1-C2-C6-C11	-37.04 (17)	C20-C21-C24-	-33.2 (2)
C11-C6-C7-C8	-2.2 (2)	C22-C21-C24-	-32.6 (2)
C2-C6-C7-C8	-179.56 (13)	C20-C21-C24-	146.01 (17)
C6-C7-C8-C9	0.5 (2)	C29-C24-C25-	-0.5 (2)
C7-C8-C9-C10	1.6 (2)	C21-C24-C25-	178.71 (15)
C7-C8-C9-C12	-178.40 (13)	C24-C25-C26-	0.8 (3)
C8-C9-C10-C11	-2.1 (2)	C25-C26-C27-	-1.0 (3)
C12-C9-C10-C11	177.90 (13)	C26-C27-C28-	0.8 (3)
C9-C10-C11-C6	0.5 (2)	C27-C28-C29-	-0.5 (3)
C7-C6-C11-C10	1.7 (2)	C25-C24-C29-	0.4 (2)
C2-C6-C11-C10	179.13 (13)	C21-C24-C29-	-178.84 (15)

Tabelle 144: Torsionswinkel zu 2,5-Di[(1,1'-biphenyl)-4-yl]-3,4-dinitrothiophen.

17.16 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren (135)



Kristalldaten

$C_{20}H_{12}N_2O_4$	$D_x = 1.467 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 344.32$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
Orthorhombic, $P2_12_12_1$ (no.19)	Cell parameters from 9846 reflections
$a = 7.8148 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 4.1\text{--}72.1^\circ$
$b = 9.2001 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 0.86 \text{ mm}^{-1}$
$c = 21.6809 (9) \text{ \AA}$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 1558.79 (11) \text{ \AA}^3$	Blocks, yellow
$Z = 4$	$0.20 \times 0.12 \times 0.04 \text{ mm}$
$F(000) = 712$	

Tabelle 145: Kristalldaten zu 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren.

Datenakquise

Bruker D8 Venture diffractometer with Photon100 detector	3035 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: IuS microfocus	$R_{\text{int}} = 0.023$
rotation in ϕ and ω , 0.5° , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 72.1^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 4.1^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>SADABS</i> (Sheldrick, 2015)	$h = -9 \rightarrow 9$
$T_{\text{min}} = 0.817$, $T_{\text{max}} = 0.971$	$k = -11 \rightarrow 11$
21780 measured reflections	$l = -26 \rightarrow 25$
3073 independent reflections	

Tabelle 146: Datenakquise zu 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren.

Verfeinerung

Refinement on F^2	Hydrogen site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	H-atom parameters constrained
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.024$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0416P)^2 + 0.283P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Fortsetzung Tabelle 147	
$wR(F^2) = 0.068$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
$S = 1.05$	$\Delta_{\max} = 0.21 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
3073 reflections	$\Delta_{\min} = -0.16 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
237 parameters	Extinction correction: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kF_c[1 + 0.001xF_c^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{1/4}$
0 restraints	Extinction coefficient: 0.0026 (4)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Absolute structure: Refined as an inversion twin. The absolute configuration/structure could not reliably been established by anomalous dispersion effects in diffraction measurement on the crystal. It is probably a racemic/inersion twin. Determination of absolute structure using Bayesian statistics on Bijvoet differences (Hooft, Straver and Spek, 2008) or Parsons x-parameter: Hooft's $y = 0.46(3)$ Parson's $x = 0.46(3)$
Secondary atom site location: difference Fourier map	Absolute structure parameter: 0.43 (19)

Tabelle 147: Datenverfeinerung zu 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren.

Details zur Rechnung

Data collection: *APEX2*; cell refinement: *SAINT*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*^[302].

Spezielle Details

Experimental. $dx = 35 \text{ mm}$, 0.5 deg. , 11+1 runs, 3768 frames, 10/15/20 sec./frame

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Refinement. Refined as a 2-component inversion twin.

**Fractionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalenzisotrope
Auslenkungsparameter [\AA^2]**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.63744 (19)	0.71204 (15)	0.62170 (7)	0.0163 (3)
N1	0.72452 (17)	0.56952 (13)	0.62125 (6)	0.0192 (3)
O1	0.79178 (15)	0.52930 (12)	0.57328 (5)	0.0236 (3)
O2	0.72764 (19)	0.50081 (13)	0.66982 (5)	0.0336 (3)
C2	0.65497 (19)	0.79237 (18)	0.67503 (7)	0.0192 (3)
H2	0.7102	0.7537	0.7104	0.023*
C3	0.5887 (2)	0.93163 (17)	0.67470 (7)	0.0201 (3)
N2	0.61095 (19)	1.02181 (17)	0.73017 (6)	0.0278 (3)
O3	0.67094 (18)	0.96436 (16)	0.77638 (5)	0.0380 (3)
O4	0.5706 (2)	1.14992 (16)	0.72673 (6)	0.0404 (4)
C4	0.5068 (2)	0.98970 (17)	0.62393 (7)	0.0218 (3)
H4	0.4652	1.0867	0.6246	0.026*
C5	0.4864 (2)	0.90341 (16)	0.57194 (7)	0.0184 (3)
H5	0.4275	0.9417	0.5372	0.022*
C6	0.55038 (18)	0.76157 (15)	0.56930 (7)	0.0147 (3)
C7	0.52117 (19)	0.67393 (15)	0.51237 (6)	0.0138 (3)
C8	0.56850 (19)	0.73124 (16)	0.45723 (7)	0.0157 (3)
H8	0.6134	0.8272	0.4561	0.019*
C9	0.55289 (19)	0.65174 (16)	0.40062 (7)	0.0155 (3)
C10	0.6132 (2)	0.71088 (17)	0.34466 (7)	0.0193 (3)
H10	0.6571	0.8072	0.3440	0.023*
C11	0.6094 (2)	0.63105 (18)	0.29117 (7)	0.0226 (3)
H11	0.6510	0.6717	0.2538	0.027*
C12	0.5437 (2)	0.48925 (19)	0.29200 (7)	0.0229 (3)
H12	0.5422	0.4335	0.2551	0.027*
C13	0.4812 (2)	0.43004 (17)	0.34582 (7)	0.0199 (3)
H13	0.4361	0.3342	0.3454	0.024*
C14	0.48313 (18)	0.50952 (17)	0.40164 (6)	0.0154 (3)
C15	0.41766 (18)	0.45177 (16)	0.45940 (7)	0.0151 (3)
C16	0.3357 (2)	0.31558 (17)	0.46275 (7)	0.0192 (3)
H16	0.3217	0.2600	0.4262	0.023*
C17	0.2756 (2)	0.26132 (16)	0.51757 (7)	0.0221 (3)
H17	0.2218	0.1687	0.5186	0.027*

Fortsetzung Tabelle 148				
C18	0.2932 (2)	0.34175 (16)	0.57205 (7)	0.0211 (3)
H18	0.2499	0.3046	0.6098	0.025*
C19	0.37354 (19)	0.47500 (16)	0.57059 (7)	0.0173 (3)
H19	0.3855	0.5291	0.6077	0.021*
C20	0.43846 (18)	0.53266 (15)	0.51486 (7)	0.0143 (3)

Tabelle 148: Atomkoordinaten zu 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren.

Atomare Auslenkungsparameter [\AA^2]						
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0176 (7)	0.0150 (7)	0.0164 (7)	-0.0018 (6)	0.0015 (6)	0.0000 (5)
N1	0.0211 (6)	0.0171 (6)	0.0195 (6)	-0.0003 (5)	-0.0054 (5)	0.0006 (5)
O1	0.0264 (6)	0.0209 (5)	0.0234 (5)	0.0043 (5)	0.0009 (5)	-0.0039 (4)
O2	0.0496 (8)	0.0297 (6)	0.0215 (6)	0.0082 (6)	-0.0076 (5)	0.0092 (5)
C2	0.0186 (7)	0.0244 (8)	0.0146 (6)	-0.0054 (6)	0.0020 (6)	-0.0010 (6)
C3	0.0198 (7)	0.0234 (8)	0.0173 (7)	-0.0078 (6)	0.0055 (6)	-0.0082 (6)
N2	0.0267 (7)	0.0340 (8)	0.0227 (7)	-0.0080 (7)	0.0076 (6)	-0.0134 (6)
O3	0.0445 (8)	0.0504 (8)	0.0192 (6)	-0.0097 (7)	0.0017 (5)	-0.0131 (5)
O4	0.0470 (8)	0.0317 (7)	0.0423 (8)	-0.0024 (6)	0.0059 (7)	-0.0227 (6)
C4	0.0219 (7)	0.0165 (7)	0.0270 (7)	-0.0017 (6)	0.0043 (6)	-0.0047 (6)
C5	0.0205 (7)	0.0168 (7)	0.0180 (7)	-0.0002 (6)	-0.0004 (6)	0.0001 (6)
C6	0.0151 (7)	0.0142 (6)	0.0148 (7)	-0.0033 (6)	0.0024 (5)	-0.0002 (5)
C7	0.0137 (7)	0.0132 (7)	0.0143 (6)	0.0009 (5)	-0.0015 (5)	-0.0002 (5)
C8	0.0166 (7)	0.0135 (7)	0.0171 (7)	-0.0008 (5)	-0.0019 (5)	-0.0001 (5)
C9	0.0148 (7)	0.0168 (7)	0.0149 (6)	0.0021 (6)	-0.0015 (5)	0.0002 (5)
C10	0.0206 (7)	0.0196 (7)	0.0177 (7)	-0.0005 (6)	-0.0008 (6)	0.0025 (6)
C11	0.0236 (8)	0.0280 (8)	0.0161 (7)	0.0022 (7)	0.0019 (6)	0.0007 (6)
C12	0.0250 (8)	0.0271 (8)	0.0165 (7)	0.0034 (7)	-0.0004 (6)	-0.0074 (6)
C13	0.0207 (7)	0.0190 (7)	0.0200 (7)	0.0009 (6)	-0.0023 (6)	-0.0038 (6)
C14	0.0137 (6)	0.0167 (7)	0.0157 (6)	0.0025 (6)	-0.0023 (5)	-0.0017 (5)
C15	0.0128 (6)	0.0139 (6)	0.0185 (7)	0.0018 (5)	-0.0013 (5)	-0.0005 (5)
C16	0.0184 (7)	0.0160 (7)	0.0231 (7)	-0.0010 (6)	-0.0017 (6)	-0.0037 (6)
C17	0.0202 (7)	0.0144 (6)	0.0317 (8)	-0.0049 (6)	0.0012 (6)	0.0010 (6)
C18	0.0199 (7)	0.0197 (7)	0.0238 (7)	-0.0012 (6)	0.0044 (6)	0.0058 (6)

Fortsetzung Tabelle 149						
C19	0.0174 (6)	0.0165 (7)	0.0181 (6)	0.0013 (6)	-0.0001 (5)	-0.0001 (6)
C20	0.0126 (6)	0.0131 (6)	0.0172 (6)	0.0017 (5)	-0.0011 (5)	0.0017 (5)

Tabelle 149: Auslenkungsparameter zu 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren.

Bindungslängen [Å]			
C1-C2	1.379 (2)	C9-C14	1.418 (2)
C1-C6	1.400 (2)	C10-C11	1.373 (2)
C1-N1	1.4772 (19)	C10-H10	0.9500
N1-O1	1.2226 (17)	C11-C12	1.402 (2)
N1-O2	1.2285 (17)	C11-H11	0.9500
C2-C3	1.382 (2)	C12-C13	1.377 (2)
C2-H2	0.9500	C12-H12	0.9500
C3-C4	1.381 (2)	C13-C14	1.4141 (19)
C3-N2	1.4715 (19)	C13-H13	0.9500
N2-O4	1.222 (2)	C14-C15	1.453 (2)
N2-O3	1.226 (2)	C15-C16	1.409 (2)
C4-C5	1.388 (2)	C15-C20	1.4234 (19)
C4-H4	0.9500	C16-C17	1.372 (2)
C5-C6	1.399 (2)	C16-H16	0.9500
C5-H5	0.9500	C17-C18	1.401 (2)
C6-C7	1.4917 (19)	C17-H17	0.9500
C7-C8	1.358 (2)	C18-C19	1.378 (2)
C7-C20	1.4526 (19)	C18-H18	0.9500
C8-C9	1.434 (2)	C19-C20	1.414 (2)
C8-H8	0.9500	C19-H19	0.9500
C9-C10	1.411 (2)		

Tabelle 150: Bindungslängen zu 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren.

Bindungswinkel [°]			
C2-C1-C6	123.65 (14)	C11-C10-C9	120.84 (14)
C2-C1-N1	115.81 (13)	C11-C10-H10	119.6
C6-C1-N1	120.48 (12)	C9-C10-H10	119.6
O1-N1-O2	124.39 (13)	C10-C11-C12	119.66 (14)
O1-N1-C1	118.18 (12)	C10-C11-H11	120.2
O2-N1-C1	117.40 (13)	C12-C11-H11	120.2
C1-C2-C3	117.08 (14)	C13-C12-C11	120.58 (14)
C1-C2-H2	121.5	C13-C12-H12	119.7

Fortsetzung Tabelle151			
C3-C2-H2	121.5	C11-C12-H12	119.7
C4-C3-C2	122.45 (14)	C12-C13-C14	121.12 (14)
C4-C3-N2	119.22 (14)	C12-C13-H13	119.4
C2-C3-N2	118.32 (14)	C14-C13-H13	119.4
O4-N2-O3	124.35 (14)	C13-C14-C9	117.90 (13)
O4-N2-C3	117.60 (15)	C13-C14-C15	123.01 (13)
O3-N2-C3	118.03 (14)	C9-C14-C15	119.09 (13)
C3-C4-C5	118.64 (14)	C16-C15-C20	118.24 (13)
C3-C4-H4	120.7	C16-C15-C14	121.97 (13)
C5-C4-H4	120.7	C20-C15-C14	119.78 (13)
C4-C5-C6	121.73 (15)	C17-C16-C15	121.59 (14)
C4-C5-H5	119.1	C17-C16-H16	119.2
C6-C5-H5	119.1	C15-C16-H16	119.2
C5-C6-C1	116.36 (13)	C16-C17-C18	120.32 (13)
C5-C6-C7	118.91 (13)	C16-C17-H17	119.8
C1-C6-C7	124.72 (13)	C18-C17-H17	119.8
C8-C7-C20	120.08 (13)	C19-C18-C17	119.70 (14)
C8-C7-C6	118.48 (12)	C19-C18-H18	120.2
C20-C7-C6	121.40 (12)	C17-C18-H18	120.2
C7-C8-C9	122.16 (13)	C18-C19-C20	121.14 (13)
C7-C8-H8	118.9	C18-C19-H19	119.4
C9-C8-H8	118.9	C20-C19-H19	119.4
C10-C9-	119.86 (13)	C19-C20-C15	119.00 (13)
C10-C9-C8	120.72 (13)	C19-C20-C7	121.81 (13)
C14-C9-C8	119.35 (13)	C15-C20-C7	119.16 (13)

Tabelle 151: Bindungswinkel zu 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren.

Torsionswinkel [°]			
C2-C1-N1-O1	-142.20 (14)	C8-C9-C10-C11	175.42 (15)
C6-C1-N1-O1	35.00 (19)	C9-C10-C11-C12	0.4 (2)
C2-C1-N1-O2	36.16 (19)	C10-C11-C12-C13	0.8 (2)
C6-C1-N1-O2	-146.64 (14)	C11-C12-C13-C14	-0.7 (2)
C6-C1-C2-C3	-3.0 (2)	C12-C13-C14-C9	-0.6 (2)
N1-C1-C2-C3	174.06 (13)	C12-C13-C14-C15	179.61 (14)
C1-C2-C3-C4	0.5 (2)	C10-C9-C14-C13	1.7 (2)
C1-C2-C3-N2	-177.84 (13)	C8-C9-C14-C13	-175.40 (13)
C4-C3-N2-O4	-7.1 (2)	C10-C9-C14-C15	-178.47 (13)
C2-C3-N2-O4	171.30 (15)	C8-C9-C14-C15	4.42 (19)
C4-C3-N2-O3	173.96 (15)	C13-C14-C15-C16	-4.8 (2)

Fortsetzung Tabelle 152			
C2-C3-N2-O3	-7.6 (2)	C9-C14-C15-C16	175.39 (13)
C2-C3-C4-C5	1.7 (2)	C13-C14-C15-C20	174.09 (13)
N2-C3-C4-C5	-179.90 (14)	C9-C14-C15-C20	-5.72 (19)
C3-C4-C5-C6	-1.7 (2)	C20-C15-C16-C17	0.5 (2)
C4-C5-C6-C1	-0.6 (2)	C14-C15-C16-C17	179.42 (14)
C4-C5-C6-C7	178.91 (14)	C15-C16-C17-C18	0.6 (2)
C2-C1-C6-C5	3.1 (2)	C16-C17-C18-C19	-1.0 (2)
N1-C1-C6-C5	-173.90 (13)	C17-C18-C19-C20	0.2 (2)
C2-C1-C6-C7	-176.42 (13)	C18-C19-C20-C15	0.9 (2)
N1-C1-C6-C7	6.6 (2)	C18-C19-C20-C7	179.04 (14)
C5-C6-C7-C8	53.33 (18)	C16-C15-C20-C19	-1.2 (2)
C1-C6-C7-C8	-127.18 (15)	C14-C15-C20-C19	179.82 (13)
C5-C6-C7-C20	-124.43 (15)	C16-C15-C20-C7	-179.43 (13)
C1-C6-C7-C20	55.1 (2)	C14-C15-C20-C7	1.6 (2)
C20-C7-C8-C9	-5.3 (2)	C8-C7-C20-C19	-174.24 (14)
C6-C7-C8-C9	176.87 (14)	C6-C7-C20-C19	3.5 (2)
C7-C8-C9-C10	-175.95 (14)	C8-C7-C20-C15	3.9 (2)
C7-C8-C9-C14	1.1 (2)	C6-C7-C20-C15	-178.38 (13)
C14-C9-C10-C11	-1.6 (2)		

Tabelle 152: Torsionswinkel zu 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren.

18 Zusammenfassung

Die Synthese einiger Sydnone mit sterisch anspruchsvollen, elektronenziehenden, sowie -schiebenden Resten gelang mit unterschiedlichen Ausbeuten. Hierzu wurde die Syntheseroute, wie sie von LAROCK *et al.* veröffentlicht wurde^[12], im Hinblick auf die Nitrosierung der Glycine modifiziert. Auch die Methode der Verseifung wurde den jeweiligen Glycinen angepasst. Die Ringschlussreaktion wurde bei sterisch anspruchsvollen Substituenten mit Trifluoressigsäureanhydrid als aktivierendem Reagenz durchgeführt. Hierauf aufbauend konnten 4-Jodsydnone dargestellt und kristallisiert werden; dies erlaubte die Untersuchung von Bindungslängen und -winkeln mittels Röntgenstrukturanalyse. Als Ergebnis hiervon lässt sich festhalten, dass Jod als Substituent im Vergleich mit in Position 4 protonierten Sydnonen, im Kristall keinen merklichen Einfluss auf die Bindungslänge und den -winkel ausübt. Der Einfluss von unterschiedlichen Substituenten am Stickstoffatom N(3) ist ebenfalls gering und macht sich allenfalls in der Nähe des Stickstoffatoms N(3) bemerkbar. Die Bindung C(5)=O(6) kann als Carbonylbindung mit $\langle R \rangle \approx 1.22 \text{ \AA}$ bestätigt werden. Dies lässt sich durch IR- und XPS-^[119] (Feststoff), sowie durch NMR-Untersuchungen (Flüssigkeit) ebenfalls belegen. Die Bindungslängen im Heterozyklus sind nicht gleichmäßig verteilt, ebenso die Bindungswinkel.

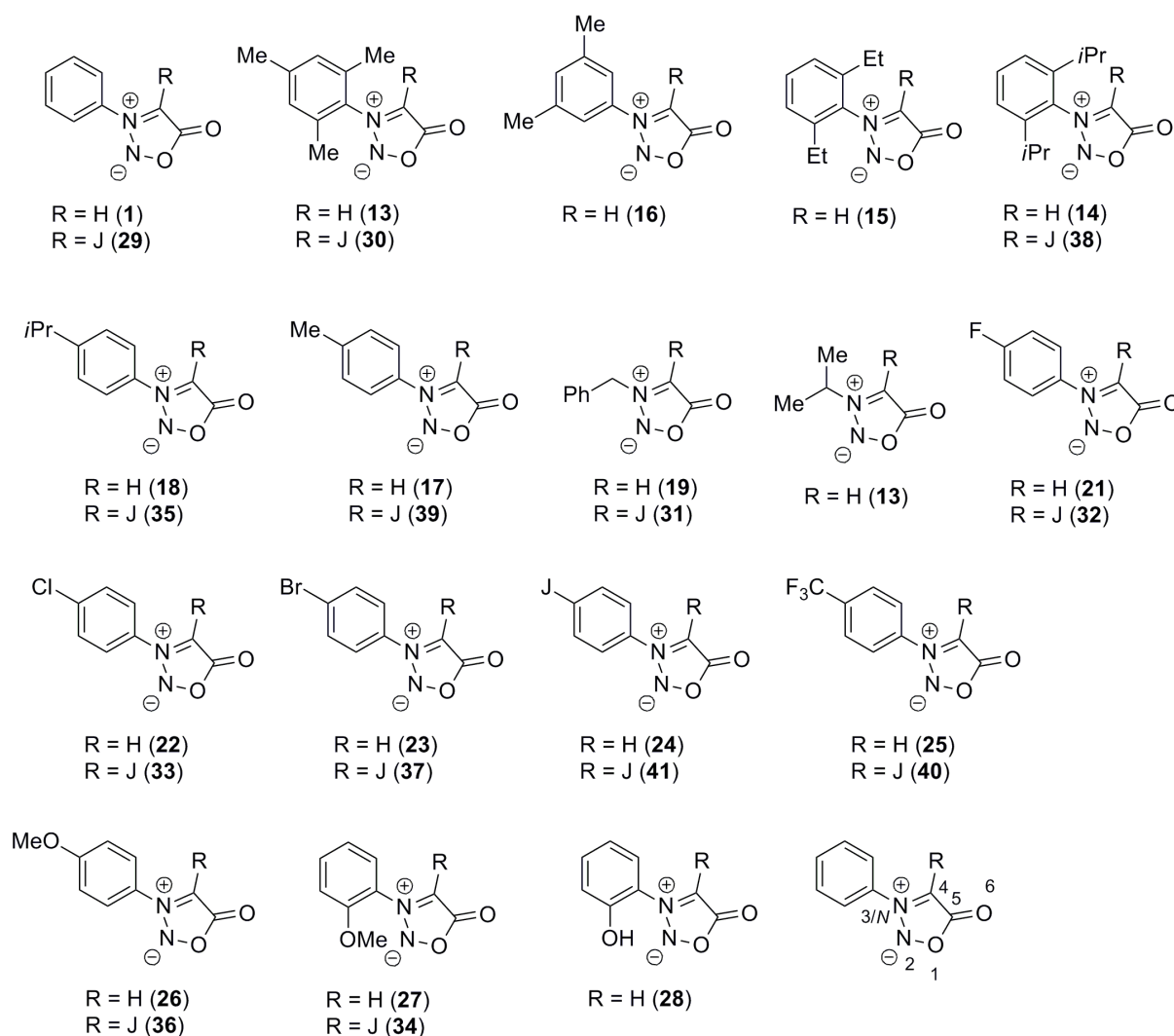
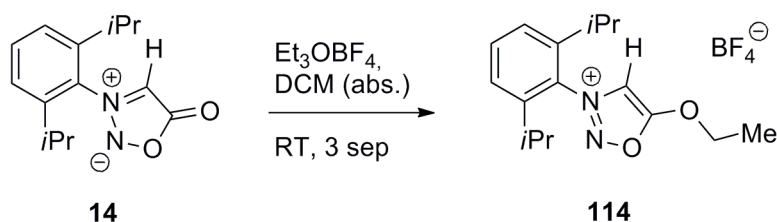


Abbildung 97: Strukturen der dargestellten 4-H- und 4-Jodsydnone.

Der Einfluss des Substituenten am Stickstoffatom N(3) konnte ferner auch in Lösung mittels NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Hierzu wurden die Verschiebungen von N(2), N(3), C(4) und C(5) gegen die entsprechende HAMMETT-Konstante aufgetragen. Lediglich für N(3) war ein merklicher Einfluss feststellbar.

Mittels ^{15}N -NMR-Spektroskopie konnte die ungewöhnlich große Hochfeldverschiebung des N(3)-Stickstoffatoms und die im Vergleich hierzu geringe Hochfeldverschiebung des Stickstoffatoms N(2) detektiert werden. Diese experimentellen Beobachtungen untermauern die Befunde der NP-Analyse, welche für das Stickstoffatom N(3) eine negative und für das Stickstoffatom N(2) eine leicht positive Partialladung voraussagt. Diese Beobachtungen können mit XPS-Untersuchungen durch BARBER *et al.* in Einklang gebracht werden^[119].

Anhand des „Sondensystems“ *N*-(2',6'-Diisopropylphenyl)sydnon (**14**) konnte mittels NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass bei Sydnonen kein nennenswerter Ringstromeffekt auftritt. Dies ändert sich, sobald das Sydnon am Sauerstoffatom O(6) alkyliert wird. Hier wurde für das „Sondensystem“ (**114**) das Auftreten eines leichten Ringstromeffektes beobachtet werden. Das Fehlen eines nennenswerten Ringstromeffektes bei Sydnonen und die Zunahme desselben bei *O*-Ethylsydnonen konnte durch Rechnungen ebenfalls belegt werden.



Schema 57: Synthese des *O*-ethylierten „Sondensystems“.

Der aromatische Charakter von Sydnonen ist somit vergleichsweise gering ausgeprägt, dennoch lässt sich bei ausschließlicher Fixierung auf NICS(0)- und NICS(1)_{zz}-Werte ein schwacher aromatischer Charakter feststellen^[303]. Dies deckt sich jedoch nicht mit experimentellen Erkenntnissen und weitergehenden Rechnungen. Hinzu kommt bei diesem System eine mögliche Wechselwirkung des Anisotropiekegels der Carbonylgruppe C(5)=O(6) mit dem Probenkörper 1 Å über der Ringoberfläche. Der Anisotropiekegel der Carbonylgruppe steht parallel zu einem möglichen Anisotropiekegel, der durch den Heterozyklus verursacht würde. Das Ringproton wird in beiden Fällen entschirmt.

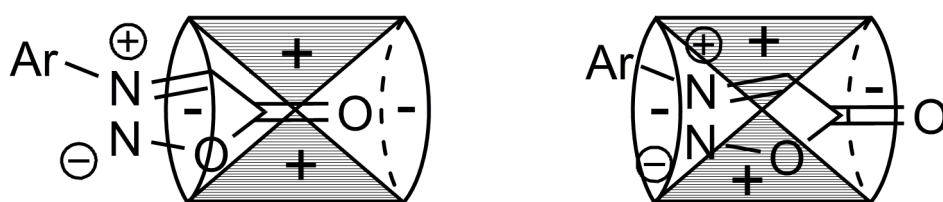


Abbildung 98: Durch den Sydnonheterozyklus verursachte Möglichkeiten zur Ausbildung von Anisotropiekegeln. Links: durch die Carbonylgruppe hervorgerufener Anisotropiekegel, rechts: durch einen möglichen Ringstrom hervorgerufener Anisotropiekegel. +: Abschirmung, -: Entschirmung. Skizze nach FRIEBOLIN^[127].

Das Fehlen einer Konjugation von π -Elektronen im Heterozyklus hat für das anionische Carben, welches durch Deprotonierung zugänglich ist, weitreichende Konsequenzen. Einerseits lässt es sich bspw. ohne Lithium nicht stabilisieren, andererseits folgen aus der großen Elektronendichte am Kohlenstoffatom C(4) exzellente Eigenschaften bspw. als Ligand in Katalysereaktionen. Die Ausbildung einer π -Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom C(4)

und bspw. einem Metall-, Schwefel-, Phosphoratom ist aufgrund der speziellen elektronischen Situation ebenfalls nicht möglich, weshalb bspw. die Umsetzung des Carbens mit Schwefel zu Thionen nicht möglich ist. Das HOMO des anionischen Carbens besitzt, genau wie das HOMO-1 einen sehr großen Koeffizienten auf dem Kohlenstoffatom C(4). Das HOMO ist dabei ein π -MO und das HOMO-1 ein σ -MO; beide liegen vollständig im Heterozyklus.

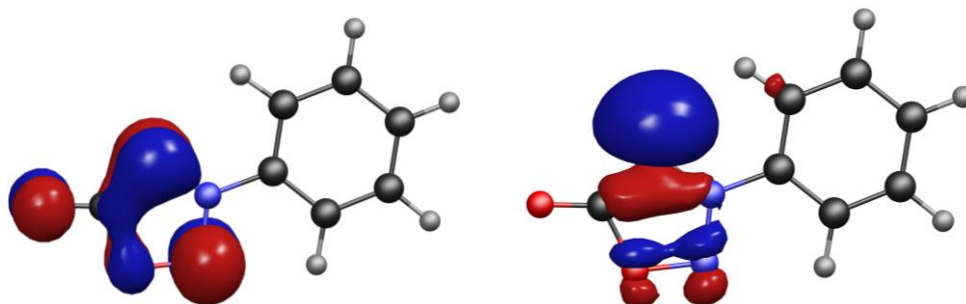
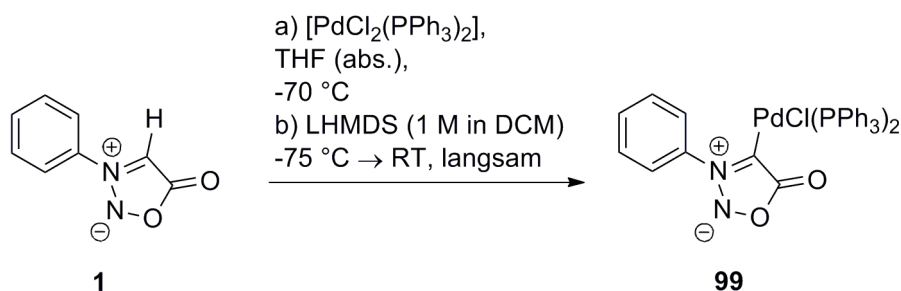


Abbildung 99: HOMO (links) und HOMO-1 (rechts) des anionischen Sydnoncarbens (**83**).

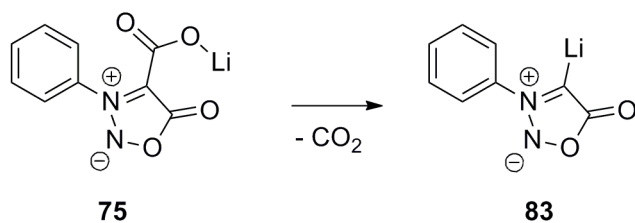
Das Abfangen des anionischen Carbens sowohl mit CO_2 als auch mit $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ gelang in guten bis sehr guten Ausbeuten. Der Sydnon-Palladiumkomplex (**99**) konnte u. a. auch durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.



Schema 58: Beispiel für das Abfangen des anionischen Carbens **83** mit $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Die Beobachtung des anionischen Carbens (**83**) gelang aus **75** durch VTIR im KBr-Pressling. Hierbei zeigte sich, dass der Einfluss der zunehmenden Ladungsdichte am Kohlenstoffatom C(4) auf die Carbonylgruppe C(5)=O(6) nur gering ist.

Durch (HR)ESI-MS-Messungen konnte ebenfalls die Extrusion von CO_2 und die damit verbundene Bildung des Carbens beobachtet werden.



Schema 59: Extrusion von CO_2 : Eine Möglichkeit zur Beobachtung des anionischen Carbens (**83**).

Die oben erwähnte große Ladungsdichte, welche das anionische Sydnocarben aufweist, konnte zu Katalyse Zwecken genutzt werden; hierzu wurden unterschiedliche Sydnon-Palladiumkomplexe eingesetzt. Die große Aktivität der Katalysatoren in SUZUKI-MIYAUURA-Kupplungsreaktionen konnte gerade bei stark desaktivierten Verbindungen wie 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen oder 1-Brom-2,4-dinitrobenzol, bei sterisch anspruchsvollen Kupplungsreaktionen wie bei der Synthese des Tetranaphth-1-ylthiophens oder bei der Kupplung von 3-Bromchinolin mit Phenanthryl-9-boronsäure gezeigt werden.

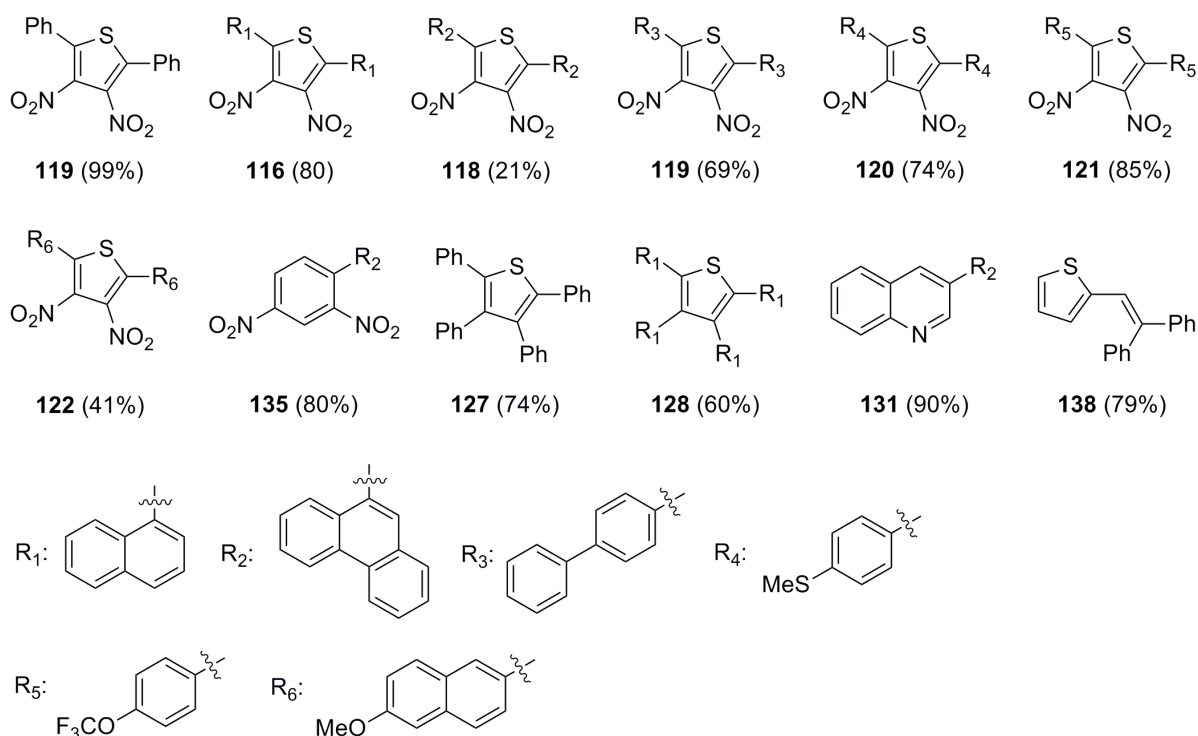


Abbildung 100: Ausbeuten bei verschiedenen SUZUKI-MIYAUURA-Kupplungsreaktionen. Angegeben sind die jeweils höchsten Ausbeuten. **135:** LÜCKE^[254], **127:** FREESE^[129], **131:** GUAN^[270].

Bei der tiefergehenden Betrachtung dieses, im Grunde einfachen Systems, treten schnell Schwierigkeiten auf. Die Beschreibung mit LEWIS-Valenzstrichformeln, wie sie sich für tausende Verbindungen bewährt hat genügt nicht, um Sydnone widerspruchsfrei zu beschreiben. Das ursprünglich von INGOLD vorgeschlagene Mesomeriekonzept ordnet die

unterschiedlichen mesomeren Grenzstrukturen nach der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens. Die so gewichteten Strukturen werden im Geiste übereinandergelegt und ergeben ein gutes Bild der Ladungsverteilung innerhalb eines Moleküls^[18]. Für Sydnone scheint dies jedoch nicht zuzutreffen; hier müssen, um die Ladungsverteilung und damit auch die Reaktivität verstehen zu können, alle Resonanzstrukturen mehr oder minder ungewichtet übereinander gelegt werden. Das sich so ergebende Bild ist nicht mehr adäquat mit LEWIS-Valenzstrichformeln zu beschreiben.

In einer Lösung verhalten sich Sydnone (lösemittelunabhängig) z. T. anders, als in der Festphase. Die ¹⁵N-NMR-Verschiebungen konnten, auch mittels ¹⁵N-¹H-HMBC, gut zugeordnet werden. Das Stickstoffatom N(2) zeigt hierbei eine Tieffeldverschiebung von etwa -39 ppm bis -40 ppm, das Stickstoffatom N(3) weist eine Verschiebung von etwa -98 ppm bis -100 ppm auf. Werden die Bindungslängen aus den Röntgenbeugungsexperimenten am Einkristall betrachtet, so ergibt sich ein etwas anderes Bild. Für die N(3)–C(4)-Bindung ergibt sich eine mittlere Bindungslänge von $\langle R \rangle = 1.347 \text{ \AA}$, was einem $C_{\text{arom.}}=\text{N}^+-\text{C}$ -Inkrement aus Pyrimidiniumsalzen ($1.346 \text{ \AA}^{[117]}$) sehr nahe kommt. Das Stickstoffatom N(2) sollte hiernach eher neutral sein.

Sydnone lassen sich als konjugierte mesomere Betaine (CMB) auffassen. Mittels Carboxylierung in Position 4 entsteht ein Salz des CMB. Durch die Extrusion von CO₂ kann das anionische Carben aus einem Feststoff dargestellt und beobachtet werden (s. o.). Die vielfältigen Möglichkeiten zur Mesomerie erlauben es aber auch, diese Salze als kreuzkonjugierte mesomere Betaine (CCMB) oder pseudokreuzkonjugierte mesomere Betaine (PCCMB) aufzufassen. Nach RAMSDEN *et al.* besteht für CCMB die schärfste definitorische Abgrenzung zu CMB und PCCMB. Wenn eine effektive, jedoch nicht exklusive Trennung zwischen den formalen positiven und negativen Ladungen besteht, dann handelt es sich um ein PCCMB^[56]. Sydnon-4-carboxylate sind demnach in der Klasse der PCCMB anzusiedeln. Das Verhalten dieser Carboxylate variiert dabei, je nachdem ob im Feststoff (bspw. TGA oder DSC) oder in Lösung (bspw. NMR) gemessen wird. Die protonierten Sydnon-4-carbonsäuren decarboxylieren bei ähnlich moderaten Temperaturen (meist unter 250 °C), wie dies für die Carboxylate bestimmt werden konnte.

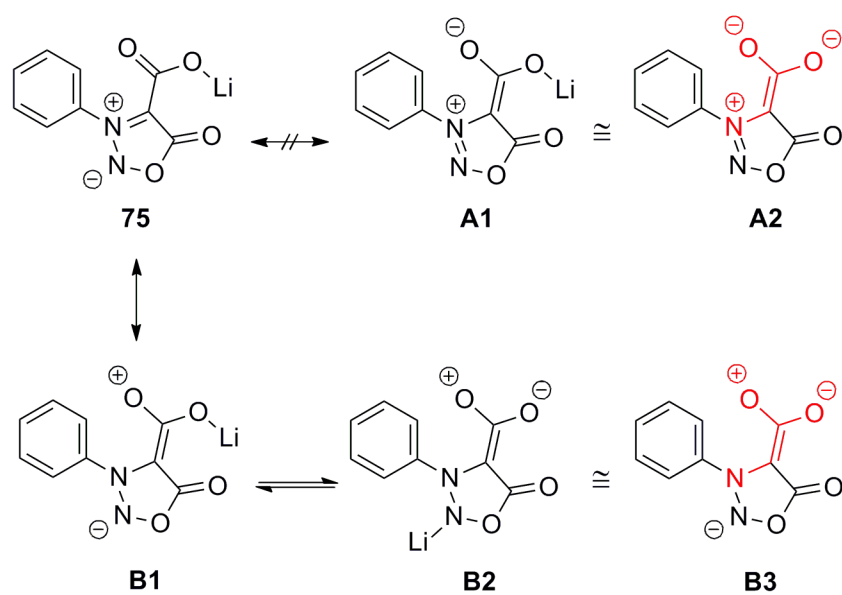


Abbildung 101: Alternative Beschreibung von Sydnon-4-carboxylaten als CCMB (**A1**, **A2**) oder PCCMB (**B1**-**B3**).

19 Danksagung

Prof. Dr. Andreas Schmidt danke ich für die Überlassung dieses sehr vielschichtigen Themas, das mehr als genug Überraschungen bereit hielt und hält. Die Anregungen und Diskussionen, sowie die stete Bereitschaft dazu, die Rolle des *advocatus diaboli* zu übernehmen, haben nicht nur das Thema Mesoionen, sondern auch mich weitergebracht. Vielen Dank auch für die zahlreichen Gespräche über Dialekte, Sprachen, Soziologie und Philosophie.

Prof. Dr. Dieter E. Kaufmann danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates und seine Anregungen in Vorlesungen und Übungen in den letzten Jahren.

Birgit Wawrzinek, Dr. Jan C. Namyslo, Dr. Martin H. H. Drafz und Moni Ries danke ich für die vielen, vielen NMR-Messungen und die vielen, vielen Sonderexperimente mit z. T. sehr langen Messzeiten. Für die zahlreichen Anregungen, die Bereitschaft auch sonderbare Proben mit nicht ganz alltäglichen Kernen zu vermessen und die Spontanität bedanke ich mich ebenfalls.

Dr. Martin Nieger und PD Dr. Mimoza Gjikađ danke ich für die mehr als zahlreichen Röntgenstrukturanalysen und interessante Denkanstöße.

Prof. Dr. Andreas Schmidt, Dr. Gerald Dreger und Maike Weigert danke ich für die MS-, HRMS- und ESI-MS-Messungen, sowie Sonderexperimente, welche mir beim Verständnis „meiner Mesoionen“ weitergeholfen haben.

Prof. Dr. Eike G. Hübner, Prof. Dr. Imre Pápai, Dr. Martin H. H. Drafz und Tamás Földes gilt mein Dank für die sehr zahlreichen DFT-Rechnungen. Dr. Martin H. H. Drafz und Prof. Dr. Eike G. Hübner danke ich für die sehr geduldige Einarbeitung in das Thema DFT-Rechnungen und die stete Diskussionsbereitschaft.

Roland Zain danke ich für die unterschiedlichsten Glassonderanfertigungen und die schnelle Hilfe beim Abschmelzen diverser Ampullen.

Petera Dröttbohm gilt mein Dank für die TGA-Messungen.

Karin Bode danke ich für die Raman-Messungen und die Elementaranalyse.

Prof. Dr. F. Javier Ramírez Aguilar und Prof. Dr. D. J. Joaquín Quirante Sánchez danke ich für die VTIR-Messungen und den theoretischen Unterbau hierzu.

Ana-Luiza Lücke, Daniel Grosch, Tyll Freese und Youngjoo Kim danke ich für den Einsatz für die Sache „Mesoionenprojekt“, die vielen interessanten Gespräche, Diskussionen, Denkanstöße und Ideen.

Andrii Brygas, Nazar Rad und Raymond Sundara danke ich für die tatkräftige Hilfe bei der Synthese vieler Zwischenprodukte und Sydnone, bei der gelegentlich auch einmal ein unerwartetes Produkt entstand.

Bei meinen Kollegen möchte ich mich für die Unterstützung mit Rat und Tat in den letzten Jahren bedanken.

Meinen Studenten im Grundpraktikum und in fortgeschrittenen Praktika möchte ich für die vielen Eduktsynthesen danken, ohne die diese Arbeit in annehmbarer Zeit nicht zu schaffen gewesen wäre.

Dr. Christian Kaldun und Martina Sindermann gilt mein Dank für die kritische Durchsicht und die wohlmeinenden Änderungsvorschläge am Manuskript dieser Arbeit.

Alexei, Andree, Andrij, Bekki, Carina, Christian „2“, Christian „4“, Christina, Christopher, Egor, Hartmut, Henning, Karen, Kati, Manuel, Martina, Martin, Nazar, Nicola, Sebbo und Zong danke ich für die schöne Zeit in Clausthal, die Motivationsschübe und den Spaß in den vergangenen Jahren. Manfred Müller und Dieter Bartels danke ich für den Schubs in die richtige Richtung.

Meiner Familie danke ich für die – oft auch sehr spontane – Unterstützung mit Carepaketen aus Norddeutschland, Ersatzteilen, den persönlichen Einsatz bei verzwickten Reparaturen etc.

20 Literaturverzeichnis

- [1] J. C. Earl, A. W. Mackney, *J. Chem. Soc.* **1935**, 899–900.
- [2] W. Baker, W. D. Ollis, V. D. Poole, *J. Chem. Soc.* **1949**, 307–314.
- [3] R. N. Veedu, D. Kvaskoff, C. Wentrup, *Aust. J. Chem.* **2014**, 67, 457–468.
- [4] R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer, F. C. Schaefer, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 185–186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 136–137.
- [5] H. U. Daeniker, J. Druey, *Helv. Chim. Acta* **1962**, 45, 2441–2462.
- [6] A. R. Katritzky, *Chem. Ind. (London)* **1955**, 521–522.
- [7] A. R. Katritzky, *Chem. Ind. (London)* **1955**, 1391.
- [8] J. P. Snyder, J. P. Snyder, *Nonbenzenoid Aromatics*, 1. Aufl., 16.1, Academic Press, New York, London, **1969**.
- [9] W. D. Ollis, C. A. Ramsden in *Katritzky, Boulton (Hg.) 1976 – Adv. Heterocycl. Chem.*, **19**, 3–122.
- [10] A. Schmidt, "Sydnone", zu finden unter <http://www.roempp.com>, **2012**.
- [11] C. Wu, Y. Fang, R. C. Larock, F. Shi, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2234–2237.
- [12] Y. Fang, C. Wu, R. C. Larock, F. Shi, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 8840–8851.
- [13] T. Delaunay, P. Genix, M. Es-Sayed, J.-P. Vors, N. Monteiro, G. Balme, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3328–3331.
- [14] W. Baker, W. D. Ollis, V. D. Poole, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1542.
- [15] W. Baker, W. D. Ollis, *Chem. Ind. (London)* **1955**, 910–911.
- [16] T. I. Bieber, *Chem. Ind. (London)* **1955**, 1055.
- [17] J. C. Earl, *Nature* **1946**, 910.
- [18] C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1120–1127.
- [19] C. K. Ingold, *Nature* **1934**, 133, 946–947.
- [20] C. K. Ingold, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, 30, 52.
- [21] C. V. Greco, B. P. O'Reilly, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, 7, 1433–1434.
- [22] T. H. Lowry, K. Schueller Richardson, *Mechanismen und Theorie in der organischen Chemie*, Verl. Chemie, Weinheim, **1980**.
- [23] S. Wiechmann, *Masterarbeit*, TU-Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2013**.
- [24] J. Dumas, E. Péligot, *Ann. Chim. Phys.* **1835**, 58, 5–74.
- [25] a) H.-W. Wanzlick, R. Walentowski, *Z. Naturforsch.* **1970**, B 25, 1421–1423. b) H.-W. Wanzlick, B. Lachmann, *Z. Naturforsch.* **1969**, B 24, 574–576. c) H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 731, 176–179. d) H.-W. Wanzlick, *Org. Synth.*

- 1967, 47, 14. e) H.-W. Wanzlick, B. Lachmann, H. Steinmaus, *Tetrahedron* **1971**, 27, 4085–4090. f) H.-W. Wanzlick, B. Lachmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 729, 27–32. g) H.-W. Wanzlick, H. Ahrens, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1580–1588. h) H.-W. Wanzlick, F. Esser, H.-J. Kleiner, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1208–1212. i) H.-W. Wanzlick, B. König, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 3512–3516. j) H.-W. Wanzlick, H. Steinmaus, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 244–251. k) H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1037–1046. l) H.-W. Wanzlick, R. Walentowski, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 3000–3005. m) H.-W. Wanzlick, H. Ahrens, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 2467–2450. n) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, DE1240086, **1960**. o) H.-W. Wanzlick, B. Lachmann, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 3170–3177. p) H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3024–3027. q) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2389–2393. r) H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 1204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 65. s) H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 493. t) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 129–134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 75–80. u) H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 141–142. v) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494.
- [26] a) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42–P43. b) K. Öfele, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 529–540. c) K. Öfele, M. Herberhold, *Z. Naturforsch.* **1973**, B 28, 306–309. d) J. Müller, K. Öfele, G. Krebs, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 82, 383–395. e) R. D. Rieke, H. Kojima, K. Öfele, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6735–6737. f) K. Öfele, E. Roos, M. Herberhold, *Z. Naturforsch.* **1976**, B 31, 1070–1077. g) C. G. Kreiter, K. Öfele, G. W. Wieser, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1749–1758. h) M. C. Böhm, J. Daub, R. Gleiter, P. Hofmann, M. F. Lappert, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 3629–3646. i) R. D. Rieke, H. Kojima, K. Öfele, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 550–551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 538–540. j) K. Ackermann, P. Hofmann, F. H. Köhler, H. Kratzer, H. Krist, K. Öfele, H. R. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **1983**, B 38, 1313–1324. k) R. D. Rieke, H. Kojima, T. Saji, P. Rechberger, K. Öfele, *Organometallics* **1988**, 7, 749–755.
- [27] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3719–3726.
- [28] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1762–1763.
- [29] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361–363.
- [30] H. Tomioka, T. Watanabe, K. Hirai, K. Furukawa, T. Takui, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6376–6377.

- [31] a) J. Farràs, S. Olivella, A. Solé, J. Vilarrasa, *J. Comput. Chem.* **1986**, 7, 428–442. b) A. Mavridis, J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3827–3833.
- [32] M. M. Hänninen, A. Peuronen, H. M. Tuononen, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 7287–7291.
- [33] A. Peuronen, M. M. Hänninen, H. M. Tuononen, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 2577–2587.
- [34] S. Díez-González (Hrsg.) *RSC catalysis series*, 6, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2011**.
- [35] A. Schmidt, S. Wiechmann, C. F. Otto in *Scriven, Ramsden (Hg.) 2016 – Adv. Heterocycl. Chem.*, 119, 143–172.
- [36] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1211–1213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1121–1123.
- [37] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2006**, 312, 722–724.
- [38] Y. Ishida, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 13585–13588.
- [39] E. Despagne-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10198–10199.
- [40] M. Melaimi, P. Parameswaran, B. Donnadieu, G. Frenking, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4886–4889; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 4792–4795.
- [41] T. Sperger, I. A. Sanhueza, F. Schoenebeck, *Acc. Chem. Res.* **2016**.
- [42] a) O. Santoro, F. Nahra, D. B. Cordes, A. M. Slawin, S. P. Nolan, C. S. Cazin, *J. Mol. Catal.* **2016**, 423, 85–91. b) T. Wurm, A. M. Asiri, A. Stephen, K. Hashmi in *N-Heterocyclic Carbenes. Effective Tools for Organometallic Synthesis* (Hrsg.: S. P. Nolan), Wiley, Hoboken, **2014**, 243–270. c) V. Ritleng, M. Henrion, M. J. Chetcuti, *ACS Catal.* **2016**, 890–906. d) V. Cesar, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 619–636. e) D. Martin, V. M. Marx, R. H. Grubbs, G. Bertrand, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 965–969. f) J. Hartung, P. K. Dornan, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13029–13037. g) Y. Schramm, M. Takeuchi, K. Semba, Y. Nakao, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 12215–12218. h) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5451–5457. i) P. G. Edwards, F. E. Hahn, *Dalton. Trans.* **2011**, 40, 10278–10288.
- [43] E. Levin, E. Ivry, C. E. Diesendruck, N. G. Lemcoff, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 4607–4692.
- [44] a) D. M. Walden, O. M. Ogbay, R. C. Johnston, P. H.-Y. Cheong, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1279–1291. b) C. Guo, M. Fleige, D. Janssen-Muller, C. G. Daniliuc, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7840–7843. c) Y. Wang, M. Tang, Y. Wang, D. Wei, *J.*

- Org. Chem.* **2016**, *81*, 5370–5380. d) P. Chauhan, D. Enders, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1509–1511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 1485–1487. e) C. Fliedel, P. Braunstein, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 286–300. f) A. T. Biju, N. Kuhl, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1182–1195.
- [45] a) S. Roy, K. C. Mondal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 357–369. b) R. E. Andrew, L. Gonzalez-Sebastian, A. B. Chaplin, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1299–1305. c) C. Santini, M. Marinelli, M. Pellei, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 2312–2331. d) C. Hille, F. E. Kühn, *Dalton Trans.* **2015**, *45*, 15–31. e) S. A. Patil, S. A. Patil, R. Patil, R. S. Keri, S. Budagumpi, G. R. Balakrishna, M. Tacke, *Future Med. Chem.* **2015**, *7*, 1305–1333. f) L. J. Murphy, K. N. Robertson, J. D. Masuda, J. A. C. Clyburne in *N-Heterocyclic Carbenes. Effective Tools for Organometallic Synthesis* (Hrsg.: S. P. Nolan), Wiley, Hoboken, **2014**, 427–497.
- [46] a) M. W. Embrey, T. H. Graham, I. T. Raheem, J. D. Schreier, S. T. Waddell, J. S. Wai, L. Hu, X. Peng, WO2015US63850 20151204, **2016**. b) L. Guo, G. Lv, L. Qiu, H. Yang, L. Zhang, H. Yu, M. Zou, J. Lin, *Eur. J. Pharmacol.* **2016**, *786*, 60–71. c) M. Asif, M. A. Iqbal, M. A. Hussein, C. E. Oon, R. A. Haque, M. B. Khadeer Ahamed, A. S. Abdul Majid, A. Majid, A. M. Shah, *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *108*, 177–187. d) P. O. Wagers, K. L. Shelton, M. J. Panzner, C. A. Tessier, W. J. Youngs in *N-Heterocyclic Carbenes. Effective Tools for Organometallic Synthesis* (Hrsg.: S. P. Nolan), Wiley, Hoboken, **2014**, 151–172.
- [47] X. Zhou, L. Zhou, *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*.
- [48] a) X.-F. Zhang, M.-J. Sun, Z.-X. Cao, *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 1–12. b) W. Zhang, Y. Wang, D. Wei, M. Tang, X. Zhu, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 6577–6590. c) C. A. Ramsden, W. P. Oziminski, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 6846–6851. d) G. O. Jones, Y. A. Chang, H. W. Horn, A. K. Acharya, J. E. Rice, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 5728–5737. e) Z. Altun, E. A. Bleda, C. Trindle, J. Wang, *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114*, 675–687.
- [49] D. Lavorato, J. K. Terlouw, T. K. Dargel, W. Koch, G. A. McGibbon, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11898–11904.
- [50] a) R. R. Naredla, B. P. Dash, D. A. Klumpp, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4806–4809. b) T. K. Dargel, W. Koch, D. J. Lavorato, G. A. McGibbon, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *185-187*, 925–933. c) T. Guo, S. Dechert, S. Meyer, F. Meyer, *Organometallics* **2012**, *31*, 8537–8543. d) N. Vujkovic, V. Cesar, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13151–13155. e) T. D. Forster, K. E. Krahulic, H. M.

- Tuononen, R. McDonald, M. Parvez, R. Roesler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6504–6507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 6356–6359.
- [51] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286–11287.
- [52] a) C. C. Scarborough, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *Dalton Trans.* **2009**, 2284–2286. b) C. C. Scarborough, B. V. Popp, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 6143–6155. c) C. C. Scarborough, M. J. W. Grady, I. A. Guzei, B. A. Gandhi, E. E. Bunel, S. S. Stahl, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5403–5406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 5269–5272.
- [53] E. L. Kolychev, I. A. Portnyagin, V. V. Shuntikov, V. N. Khrustalev, M. S. Nechaev, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2454–2462.
- [54] a) M. S. Platz, R. A. Moss, M. Jones, *Reviews of reactive intermediate chemistry*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, **2007**. b) D. Holschumacher, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Commun.* **2007**, 3661–3663. c) W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Taubmann, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3846–3854. d) G. Kuchenbeiser, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 899–904. e) B. T. Ramanjaneyulu, S. Mahesh, R. V. Anand, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3952–3955.
- [55] E. Despagne-Ayoub, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2005**, *24*, 338–340.
- [56] W. D. Ollis, S. P. Stanforth, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2239–2329.
- [57] K. T. Potts, P. M. Murphy, W. R. Kuehnling, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2889–2898.
- [58] B. Snovydovych, *Dissertation*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2010**.
- [59] A. Dreger, *Dissertation*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2012**.
- [60] A. Schmidt, N. Münster, A. Dreger, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2851–2854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2790–2793.
- [61] R. H. Lowack, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 333–338.
- [62] L. Delaude, A. Demonceau, J. Wouters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 1882–1891.
- [63] G. Märkl, *Z. Naturforsch.* **1962**, *B 72*, 782–783.
- [64] L. Delaude, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 1681–1699.
- [65] A. Schmidt, S. Wiechmann, T. Freese, *ARKIVOC* **2013**, *i*, 424–469.
- [66] a) J. M. Thomas, *Bull. Hist. Chem.* **1991**, *11*, 4–9. b) E. Vaupel in *Kekulé's Traum - von der Benzolformel zum Bonner Chemiepalast* (Hrsg.: R. Burmester), Bonn, **2011**, 40–61.
- [67] a) A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1865**, *I*, 98. b) A. Kekulé, *Ann. Chem. Pharm.* **1866**, *137*, 129–196.
- [68] T. Anderson, *Ann. Chem. Pharm.* **1851**, *80*, 44–65.

- [69] a) J. Dewar, *Chem. News*. **1871**, 23, 38–41. b) J. Dewar, *Z. Chem.* **1871**, 14, 116–117.
- [70] a) A. Ladenburg, *Ber. dt. chem. Ges.* **1890**, 23, 2688–2693. b) A. Ladenburg, *Lectures on the history of the development of chemistry since the time of Lavoisier (englische Übersetzung einer Vorlesung)*, Edinburgh, **um 1890**.
- [71] J. L. von Rosenberg, J. E. Mahler, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2842–2843.
- [72] C. E. Keller, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 604–606.
- [73] P. Warner, D. L. Harris, C. H. Bradley, S. Winstein, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 4013–4016.
- [74] D. E. Applequist, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4012–4022.
- [75] S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6524–6525.
- [76] S. Winstein, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 838–840.
- [77] R. Gleiter, G. Haberhauer, E. Heilbronner, *Aromaticity and other conjugation effects*, Wiley-VCH-Verl., Weinheim, **2012**.
- [78] V. I. Minkin, M. N. Gluchovtsev, B. J. Simkin, *Aromaticity and antiaromaticity. Electronic and structural aspects*, Wiley, New York, NY, **1994**.
- [79] T. Laube, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9224–9232.
- [80] a) G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 131–133. b) H. C. Longuet-Higgins, L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1969. c) R. P. Dodge, V. Schomaker, *Acta Cryst.* **1965**, 18, 614–617.
- [81] J. W. Chinn, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2759–2766.
- [82] A. Datta, S. K. Pati, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3496–3500.
- [83] T. A. Albright, P. I. Dosa, T. N. Grossmann, V. N. Khrustalev, O. A. Oloba, R. Padilla, R. Paubelle, A. Stanger, T. V. Timofeeva, K. P. Vollhardt, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 10037–10041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 9853–9857.
- [84] a) R. Faust, E. D. Glendening, A. Streitwieser, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8263–8268. b) A. Schleifenbaum, N. Feeder, K. C. Vollhardt, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7329–7332.
- [85] D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature* **2003**, 426, 819–821.
- [86] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 1923–1928.
- [87] J. Grunenberg, *Nachr. Chem.* **2016**, 64, 773–775.
- [88] G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, R. K. McMullan, J. A. Pople, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1987**, 414, 47–57.
- [89] a) G. J. Bodwell, D. O. Miller, R. J. Vermeij, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2093–2096. b) F. Bickelhaupt, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 373–382. c) M. A. Dobrowolski, M. K.

- Cyranski, B. L. Merner, G. J. Bodwell, J. I. Wu, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 8001–8009. d) G. J. Bodwell, J. N. Bridson, T. J. Houghton, J. W. J. Kennedy, M. R. Mannion, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1418–1420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1320–1321. e) G. J. Bodwell, J. N. Bridson, T. J. Houghton, J. W. J. Kennedy, M. R. Mannion, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1823–1827. f) P. A. Kraakman, J. M. Valk, H. A. G. Niederlander, D. B. E. Brouwer, F. M. Bickelhaupt, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6638–6646. g) F. A. Anet, I. Yavari, *Tetrahedron* **1978**, 34, 2879–2886. h) K. B. Lipkowitz, M. A. Peterson, *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 121–125. i) T. Heine, C. Corminboeuf, G. Seifert, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3889–3910. j) F. Feixas, E. Matito, J. Poater, M. Sola, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 4513–4521. k) F. Feixas, E. Matito, J. Poater, M. Sola, *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 1543–1554. l) P. Cysewski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 12998–13008. m) P. C. Hiberty, S. S. Shaik, J. M. Lefour, G. Ohanessian, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4657–4659.
- [90] J. Kruszewski, T. M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 13, 3839–3842.
- [91] T. M. Krygowski, M. Cyrański, *Tetrahedron* **1996**, 52, 1713–1722.
- [92] H. Sakurai, K. Ebata, C. Kabuto, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1799–1803.
- [93] C. Bird, *Tetrahedron* **1985**, 41, 1409–1414.
- [94] V. Schomaker, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 37–40.
- [95] W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **1947**, 15, 305.
- [96] S. I. Kotelevskii, O. V. Prezhdo, *Tetrahedron* **2001**, 57, 5715–5729.
- [97] C. W. Bird, *Tetrahedron* **1992**, 48, 335–340.
- [98] C. W. Bird, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8441–8448.
- [99] C. Bird, *Tetrahedron* **1990**, 46, 5697–5702.
- [100] C. Bird, *Tetrahedron* **1987**, 43, 4725–4730.
- [101] C. W. Bird, *Tetrahedron* **1992**, 48, 1675–1682.
- [102] C. W. Bird, *Tetrahedron* **1992**, 48, 7857–7862.
- [103] P. R. von Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. E. van Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317–6318.
- [104] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. R. von Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3842–3888.
- [105] A. Julg, P. François, *Theoret. Chim. Acta* **1967**, 8, 249–259.
- [106] S. Ostrowski, J. C. Dobrowolski, *RSC Adv.* **2014**, 4, 44158–44161.
- [107] T. M. Krygowski, M. Cyrański, *Tetrahedron* **1996**, 52, 10255–10264.

- [108] T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Model.* **1993**, 33, 70–78.
- [109] C. P. Frizzo, M. A. P. Martins, *Struct. Chem.* **2012**, 23, 375–380.
- [110] E. D. Raczyńska, M. Hallman, K. Kolczyńska, T. M. Stępniewski, *Symmetry* **2010**, 2, 1485–1509.
- [111] I. Pápai, *Aromatic behavior of sydnone derivatives*. E-Mail, **2013**, Clausthal.
- [112] L. B. Kier, D. Dhawan, *J. Pharm. Sci.* **1962**, 51, 1058–1061.
- [113] Y. Kim, *unveröffentlichte Ergebnisse*, TU Clausthal.
- [114] F. Dumitrașcu, C. Drâghici, D. Dumitrescu, L. Tarko, D. Râileanu, *Liebigs Ann. / Recl. (Liebigs Annalen)* **1997**, 1997, 2613–2616.
- [115] H. Kato, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, 32, 282–284.
- [116] S. Nešpůrek, J. Hašek, M. Šorm, K. Huml, J. Obrda, J. Lepiński, H. Chojnacki, *J. Mol. Struct.* **1982**, 82, 95–105.
- [117] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [118] a) L. Gu, G. Gopakumar, P. Gualco, W. Thiel, M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 8575–8578. b) A. Schmidt, T. Habeck, M. K. Kindermann, M. Nieger, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 5977–5982. c) N. S. Rukk, D. V. Albov, V. A. Mikhailov, R. S. Shamsiev, S. N. Mudretsova, R. A. Osipov, V. V. Zamalyutin, A. Y. Skryabina, V. V. Kavchenko, *Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.)* **2014**, 59, 455.
- [119] M. Barber, S. J. Broadbent, J. A. Connor, M. F. Guest, I. H. Hillier, H. J. Puxley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 1517–1521.
- [120] H. Yang, Y. Li, M. Jiang, J. Wang, H. Fu, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 5652–5660.
- [121] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [122] S. E. Baillie, T. D. Bluemke, W. Clegg, A. R. Kennedy, J. Klett, L. Russo, M. de Tullio, E. Hevia, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 12859–12862.
- [123] A. J. Ashe III, X. Fang, *Chem. Commun.* **1999**, 1283–1284.
- [124] M. Smith, J. March, *March's advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms, and structure*, 6. Aufl., Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., **2007**.
- [125] H. Günther, *NMR-Spektroskopie. Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie ; 49 Tabellen, 60 Aufgaben mit Lösungen*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1992**.
- [126] H. Günther, *NMR spectroscopy. Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry*, 3. Aufl., Wiley VCH, Weinheim, **2013**.

- [127] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [128] K. T. Potts, E. Houghton, S. Husain, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1025–1026.
- [129] T. Freese, *Bachelorarbeit*, TU-Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2013**.
- [130] R. C. Kerber, K. P. Reis, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3550–3553.
- [131] H. L. Ammon, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7093–7101.
- [132] E. V. Dehmlow, R. Zeisberg, S. S. Dehmlow, *Org. Magn. Reson.* **1975**, 7, 418–421.
- [133] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 5. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [134] R. Jost, J. Sommer, C. Engdahl, S. Samdal, *Acta Chem. Scand.* **1989**, 43, 888–892.
- [135] H. Dreeskamp, K. Hildenbrand, G. Pfisterer, *Mol. Phys.* **1969**, 17, 429–431.
- [136] H. A. Brune, *Tetrahedron* **1968**, 24, 79–97.
- [137] A. G. Proidakov, S. V. Zinchenko, L. B. Krivdin, T. É. Moskovskaya, N. M. Vitkovskaya, G. A. Kalabin, *J. Struct. Chem.* **1991**, 32, 59–64.
- [138] H. Spiesecke, W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 2, 468–472.
- [139] G. A. Olah, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1430–1432.
- [140] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1984**.
- [141] a) T. Kitagawa, M. Nishimura, K. Takeuchi, K. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3187–3190. b) D. Ohlmann, C. M. Marchand, H. Grützmacher, G. S. Chen, D. Farmer, R. Glaser, A. Currao, R. Nesper, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 317–320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 300–303. c) T. Xu, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10188–10195. d) J. Lukasser, H. Angleitner, H. Schottenberger, H. Kopacka, M. Schweiger, B. Bildstein, K.-H. Ongania, K. Wurst, *Organometallics* **1995**, 14, 5566–5578. e) S. Xu, A. Zheng, Y. Wei, J. Chen, J. Li, Y. Chu, M. Zhang, Q. Wang, Y. Zhou, J. Wang, F. Deng, Z. Liu, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 11778–11782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, 52, 11564–11568.
- [142] D. P. Kelly, M. Periasamy, P. T. Perumal, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4566–4568.
- [143] R. Rathore, A. S. Kumar, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 5847–5856.
- [144] Y. Sarazin, J. A. Wright, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5680–5687.
- [145] M. I. Watkins, W. M. Ip, G. A. Olah, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2365–2372.
- [146] D. André, R. Fourme, K. Zechmeister, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1972**, 28, 2389–2395.

- [147] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, 3. Aufl., Wiley, Chichester, **2001**.
- [148] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, J. Becconsall, *NMR Spectroscopy of the Non-Metallic Elements*, Wiley, Chichester, **1997**.
- [149] V. Kalinin, S. Fan Min, P. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 195–199.
- [150] V. N. Kalinin, F. M. She, V. N. Khandozhko, P. V. Petrovskii, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, 50, 525–530.
- [151] C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2001**, 20, 3848–3850.
- [152] a) G. J. Martin, M. L. Martin, S. Odier, *Org. Magn. Reson.* **1975**, 7, 2–17.; b) H. Sterk, W. Fabian, *Org. Magn. Reson.* **1975**, 7, 274–285.; c) D. Yuan, H. V. Huynh, *Organometallics* **2012**, 31, 405–412.; d) S. Guo, H. Sivaram, D. Yuan, H. V. Huynh, *Organometallics* **2013**, 32, 3685–3696.
- [153] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, 28, 5395–5404.
- [154] D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1833–1853.
- [155] G. W. V. Cave, W. Errington, J. P. Rourke, *Acta Cryst.* **1999**, C 55, 1461–1463.
- [156] Y.-J. Tu, H.-F. Wang, G.-H. Lee, K.-H. Yih, X.-Y. Tang, *Acta Cryst.* **2012**, E 68, m1419–m1420.
- [157] B. Hildebrandt, G. Reiß, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 474–477.
- [158] M. Braun, W. Frank, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3580–3583.
- [159] R. Pereira, A. Furst, B. Iglesias, P. Germain, H. Gronemeyer, A. R. de Lera, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 4514–4525.
- [160] E. Stander-Grobler, O. Schuster, C. E. Strasser, M. Albrecht, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *Polyhedron* **2011**, 30, 2776–2782.
- [161] K.-H. Yih, H.-F. Wang, G.-H. Lee, *J. Chin. Chem. Soc.* **2007**, 54, 553–558.
- [162] Y. Han, L. J. Lee, H. V. Huynh, *Organometallics* **2009**, 28, 2778–2786.
- [163] T. Freese, *Unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [164] A. K. Chakraborti, L. Sharma, M. K. Nayak, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6406–6414.
- [165] a) T.-T. Li, R. H. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6263–6265. b) T. T. Li, Y. L. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7007–7009. c) A. S. Kende, J. P. Rizzi, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1779–1782. d) T. R. Kelly, F. Lang, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4623–4633. e) J. P. Collman, Z. Wang, M. Zhong, L. Zeng, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1217–1222.

- [166] a) B. K. S. Lundberg, *Acta Cryst.* **1966**, *21*, 901–909. b) A. V. Yatsenko, H. Schenk, L. A. Aslanov, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 107–111. c) B. K. Keppler, W. Rupp, U. M. Juhl, H. Endres, R. Niebl, W. Balzer, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4366–4370. d) I. Matulková, J. Cihelka, I. Němec, M. Pojarová, M. Dušek, *Acta Cryst.* **2011**, *E 67*, o3410–o3411.
- [167] L. B. Krivdin, G. A. Kalabin, *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.* **1989**, *21*, 293–448.
- [168] J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218.
- [169] S. Mebs, *Dissertation*, FU Berlin, Berlin, **2009**.
- [170] D. Bender, "Eigenschaften und Analyse der Wellenfunktion", zu finden unter https://www.ipc.uni-jena.de/downloads/Lehre/VF_ThCh/SS/vl_vf_kap6.pdf, **2016**.
- [171] J.-P. Kintzinger, T. T.-T. Nguyen, *Org. Magn. Reson.* **1980**, *13*, 464–466.
- [172] S. Tanaka, M. Yokoi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 2198–2202.
- [173] H. Dahn, M.-N. Ung-Truong, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 241–248.
- [174] a) R. Brückner, *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, 2. Aufl., Spektrum, Akad. Verl, Heidelberg [u.a.], **2003**. b) S. Sankararaman, *Pericyclic reactions. A textbook ; reactions, applications and theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**. c) A. Rauk, *Orbital interaction theory of organic chemistry*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, NY, **2001**.
- [175] M. Raban, D. P. Haritos, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5178–5182.
- [176] K. J. Kolonko, H. J. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9668–9669.
- [177] R. Schwesinger, C. Hasenfratz, H. Schlemper, L. Walz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1420–1422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1361–1363.
- [178] V. César, V. Mallardo, A. Nano, G. Dahm, N. Lugan, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5271–5274.
- [179] F. Teixidor, A. Llobet, J. Casabo, X. Solans, M. Font-Altaba, M. Aguiló, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2315–2317.
- [180] C. Koch, M. Kahnes, M. Schulz, H. Görls, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 1067–1077.
- [181] M.-H. Shih, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 10437–10445.
- [182] M.-H. Shih, M.-Y. Yeh, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4103–4111.
- [183] S. Thamotharan, V. Parthasarathi, R. Sanyal, B. Badami, A. Linden, *Acta Cryst.* **2003**, *E 59*, o894–o896.

- [184] S. Thamocharan, V. Parthasarathi, S. Mallur, R. Kamble, B. Badami, A. Linden, *Acta Cryst.* **2004**, *E* 60, o701-o702.
- [185] D. Grossie, L. Harrison, K. Turnbull, *Acta Cryst.* **2014**, *E* 70, o1165-o1166.
- [186] M.-H. Shih, F.-Y. Ke, *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 4633–4643.
- [187] F. J. Ramírez Aguilar, *Decarboxylation of Sydnone-4-carboxylates*. E-Mail, **2013**, Málaga, Clausthal-Zellerfeld.
- [188] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269–5272.
- [189] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011–3015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 2939–2943.
- [190] C. D. Prasad, S. J. Balkrishna, A. Kumar, B. S. Bhakuni, K. Shrimali, S. Biswas, S. Kumar, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1434–1443.
- [191] a) A. G. Shilabin, *Dissertation*, TU-Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2005**. b) A. Schmidt, A. G. Shilabin, M. Nieger, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 4342–4350.
- [192] a) I. Chao, K.-W. Chen, T.-S. Hwang, K.-T. Liu, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 591–596. b) C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [193] T. Freese, *Masterarbeit*, TU-Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2015**.
- [194] L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9003–9014.
- [195] F. J. Ramírez Aguilar, J. Quirante, *Decarboxylation of Sydnone-4-carboxylates*. E-Mail, **2015**, Málaga, Clausthal-Zellerfeld.
- [196] P. Dyson, D. Ll. Hammick, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1724–1725.
- [197] a) F. M. Bickelhaupt, van Eikema Hommes, N. J. R., C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, *Organometallics* **1996**, *15*, 2923–2931. b) G. Fraenkel, K. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10336–10344. c) G. Hamdoun, M. Sebban, V. Tognetti, A. Harrison-Marchand, L. Joubert, J. Maddaluno, H. Oulyadi, *Organometallics* **2015**, *34*, 1932–1941. d) V. H. Gessner, J. Becker, K.-S. Feichtner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 1841–1859.
- [198] D. Grosch, *Forschungspraktikum*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2015**.
- [199] a) D. P. Cameron, E. H. Wiseman, *J. Med. Chem.* **1968**, *11*, 820–824. b) H.-J. Tien, M.-Y. Yeh, D.-S. Huang, Y.-L. Wu, W.-F. Kuo, W.-K. Chang, J.-C. Chang, *J. Chin. Chemical. Soc.* **1998**, *45*, 387–390.
- [200] *Acta Cryst. Sect. C*, "Hydrogen-bond considerations", zu finden unter <http://journals.iucr.org/c/services/cif/hbonds.html>, **2015**.

- [201] C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**.
- [202] R. C. Crittendon, B. C. Beck, J. Su, X.-W. Li, G. H. Robinson, *Organometallics* **1999**, *18*, 156–160.
- [203] D. R. Gauthier, R. H. Szumigala, P. G. Dormer, J. D. Armstrong, R. P. Volante, P. J. Reider, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 375–378.
- [204] S. Wiechmann, T. Freese, M. H. H. Drafz, E. G. Hübner, J. C. Namyslo, M. Nieger, A. Schmidt, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11822–11824.
- [205] V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [206] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1474–1481.
- [207] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11432–11442.
- [208] A. A. Danopoulos, P. Braunstein, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3055–3057.
- [209] a) L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2010**, *29*, 2616–2630. b) L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2009**, 4720–4722. c) A. T. Biju, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1786–1789.
- [210] K. P. Kornecki, J. F. Briones, V. Boyarskikh, F. Fullilove, J. Autschbach, K. E. Schrote, K. M. Lancaster, H. M. L. Davies, J. F. Berry, *Science* **2013**, *342*, 351–354.
- [211] M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [212] F. Giordano, *Gazz. Chim. Ital.* **1988**, *118*, 501–505.
- [213] S. Brückner, G. Fronza, L. Malpezzi Giunchi, V. A. Kozinski, O. V. Zelenskaja, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2101–2104.
- [214] J. Jaźwiński, O. Staszewska, J. W. Wiench, L. Stefaniak, S. Araki, G. A. Webb, *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 617–626.
- [215] C. W. Bird, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 9945–9952.
- [216] G. F. Caramori, K. T. d. Oliveira, *Quím. Nova* **2009**, *32*, 1871–1884.
- [217] T. M. Krygowski, A. Ciesielsik, M. Cyrański, *Chem. Pap.* **1995**, *49*, 128–132.
- [218] S. Wiechmann, I. Pápai, A. Schmidt, *noch nicht publizierte Ergebnisse* **2016**.
- [219] A. R. Katritzky, M. Karelson, S. Sild, T. M. Krygowski, K. Jug, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5228–5231.
- [220] J. Petruska, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1120.

- [221] P. F. van Hutten, R. E. Gill, J. K. Herrema, G. Hadziioannou, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3218–3224.
- [222] G. Horváth, Á. Kiss, *Spectrochim. Acta A* **1967**, *23*, 921–924.
- [223] M. Witanowski, Z. Biedrzycka, *Magn. Reson. Chem.* **1994**, *32*, 62–66.
- [224] J. Hašek, J. Obrda, K. Huml, S. Nešpůrek, M. Šorm, *Acta Cryst.* **1979**, *B 35*, 437–440.
- [225] a) M. Bossi, V. Belov, S. Polyakova, S. W. Hell, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7623–7627; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7462–7465. b) X. Zhao, M. R. Pinto, L. M. Hardison, J. Mwaura, J. Müller, H. Jiang, D. Witker, V. D. Kleiman, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6355–6366.
- [226] Y. Mizukami, Z. Song, T. Takahashi, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5942–5945.
- [227] E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1156–1161.
- [228] a) E. O. Fischer, K. Öfele, *Z. Naturforsch.* **1958**, *B 13*, 458. b) H. Woolford, M. R. J. Elsegood, G. W. Weaver, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 6049–6056. c) B. Nicholls, M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, May, 152.
- [229] a) M. Brookhart, K. J. Karel, L. E. Nance, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 203–210. b) M. F. Semmelhack, H. T. Hall, R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3535–3544. c) A. J. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 463–469. d) J. F. Hartwig, *Organotransition metal chemistry. From bonding to catalysis*, University Science Books, Mill Valley, California, **2010**.
- [230] L. Leites, S. Bukalov, M. Denk, R. West, M. Haaf, *J. Mol. Struct.* **2000**, *550-551*, 329–335.
- [231] a) P. P. Shorygin, *Russ. Chem. Rev.* **1971**, *40*, 367–392. b) P. P. Shorygin, *Russ. Chem. Rev.* **1978**, *47*, 907–928. c) P. P. Shorygin, K. Y. Burshtein, *Russ. Chem. Rev.* **1991**, *60*, 1–24. d) P. Shorygin, *Pure Appl. Chem.* **1962**, *4*, 87–96. e) P. P. Shorygin, L. L. Krushinskij, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 383–388.
- [232] E. D. Schmid, R. D. Topsom, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1628–1632.
- [233] E. D. Schmid, P. Schlenker, R. R. M. Brand, *J. Raman Spectrosc.* **1977**, *6*, 314–318.
- [234] L. A. Leites, S. S. Bukalov, R. R. Aysin, A. V. Piskunov, M. G. Chegerev, V. K. Cherkasov, A. V. Zabula, R. West, *Organometallics* **2015**, *34*, 2278–2286.
- [235] H. Li, B. Xu, X. Liu, S. A. C. He, H. Xia, Y. Mu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14108–14114.
- [236] H. Cerfontain, A. Koeberg-Telder, C. Ris, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 720–724.

- [237] V. Diemer, H. Chaumeil, A. Defoin, A. Fort, A. Boeglin, C. Carré, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 2727–2738.
- [238] Q. Zhao, C. Li, C. H. Senanayake, W. Tang, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 2261–2265.
- [239] Q. Gao, F.-p. Bao, X.-j. Feng, Y.-m. Pan, H.-s. Wang, D.-p. Li, *ARKIVOC* **2013**, iii, 49–60.
- [240] J. E. Milne, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13028–13032.
- [241] L. W. Jenneskens, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 171–177.
- [242] A. M. Simas, J. Miller, P. F. de Athayade Filho, *Can. J. Chem.* **1998**, 76, 869–872.
- [243] a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2953–2956. b) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2956–2965. c) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–348.
- [244] a) R. Tonner, G. Frenking, *Organometallics* **2009**, 28, 3901–3905. b) A. Bittermann, P. Härter, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2079–2090. c) G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4869–4872; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, 49, 4759–4762. d) P. Mathew, A. Neels, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13534–13535. e) A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, 22, 1663–1667. f) R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, 27, 202–210.
- [245] T. Terashima, S. Inomata, K. Ogata, S.-i. Fukuzawa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 1387–1393.
- [246] A. Fürstner, M. Alcarazo, H. Krause, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12676–12677.
- [247] R. Jothibasu, H. V. Huynh, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2986–2988.
- [248] a) N. Pidlypnyi, J. C. Namyslo, M. H. H. Drafz, M. Nieger, A. Schmidt, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 1070–1079. b) N. Pidlypnyi, S. Wolf, M. Liu, K. Rissanen, M. Nieger, A. Schmidt, *Tetrahedron* **2014**, 70, 8672–8680. c) N. Pidlypnyi, F. Uhrner, M. Nieger, M. H. H. Drafz, E. G. Hübner, J. C. Namyslo, A. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2013, 7739–7748. d) N. Pidlypnyi, *Dissertation*, Clausthal-Zellerfeld, TU-Clausthal, **2014**.
- [249] J. Zhang, N. Pidlypnyi, M. Nieger, J. C. Namyslo, A. Schmidt, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 2737–2744.
- [250] S. Xu, J. S. Boschen, A. Biswas, T. Kobayashi, M. Pruski, T. L. Windus, A. D. Sadow, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 15897–15904.

- [251] C. Herzberger, M. Liu, A. Schmidt, *noch nicht publizierte Ergebnisse*.
- [252] T. T. Dang, N. Rasool, T. T. Dang, H. Reinke, P. Langer, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 845–847.
- [253] Q. Li, J. Li, R. Yang, L. Deng, Z. Gao, D. Liu, *Dyes and Pigments* **2012**, *92*, 674–680.
- [254] A.-L. Lücke, *Bachelorarbeit*, TU-Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2014**.
- [255] a) H. C. Brown, G. A. Molander, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4512–4514. b) G. Noonan, A. G. Leach, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 2555–2560.
- [256] a) N. R. Patel, R. A. Flowers, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4672–4675. b) H. G. Kuivila, J. F. Reuwer, J. A. Mangravite, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2666–2670.
- [257] C. E. Willans, C. A. Kilner, M. A. Fox, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10644–10648.
- [258] T. Karthikeyan, S. Sankararaman, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5834–5837.
- [259] a) S. W. Wright, D. L. Hageman, L. D. McClure, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6095–6097. b) R. N. Brookins, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3524–3526. c) J. Xiao, Z. Lu, Z. Li, Y. Li, *Appl. Organomet. Chem.* **2015**, *29*, 646–652.; d) K. M. Bjerglund, T. Skrydstrup, G. A. Molander, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1888–1891.
- [260] I. Damljanović, D. Stevanović, A. Pejović, D. Ilić, M. Živković, J. Jovanović, M. Vukićević, G. A. Bogdanović, N. S. Radulović, R. D. Vukićević, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 43792–43799.
- [261] X. Qi, L.-B. Jiang, H.-P. Li, X.-F. Wu, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17650–17656.
- [262] Martínez-Reina Marlon, E. Amado-González, Y. M. Muñoz-Muñoz, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 1138–1144.
- [263] a) J. Marchal, C. Lapp, *J. Polym. Sci.* **1958**, *27*, 571–573. b) J. W. Williams, I. J. Krchma, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 1888–1896. c) J. W. Williams, I. J. Krchma, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1676–1686.
- [264] A. Pal, H. Kumar, B. Kumar, R. Gaba, *J. Mol. Liquids* **2013**, *187*, 278–286.
- [265] a) R. S. Armstrong, C. G. Le Fèvre, Le Fèvre, R. J. W., *J. Chem. Soc.* **1957**, 371–376. b) J. Y. H. Chau, Le Fèvre, R. J. W., *J. Chem. Soc.* **1957**, 2300–2302. c) J. Y. Chau, R. J. Le Fèvre, *Aust. J. Chem.* **1955**, *8*, 562–564.
- [266] F. Benetollo, G. Bombieri, A. Del Pra, F. Orsini, T. Previtera, M. G. Vigorita, *J. Mol. Struct.* **1998**, *443*, 131–139.
- [267] A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412–443.
- [268] L. Kürti, B. Czako, *Strategic applications of named reactions in organic synthesis. Background and detailed mechanisms ; 250 named reactions*, Elsevier Acad. Press, Amsterdam, **2009**.

- [269] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2011**.
- [270] A.-L. Lücke, S. Wiechmann, T. Freese, Z. Guan, A. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **2016**, B 71, 643–650.
- [271] a) T. Steiner, *Chem. Commun.* **1997**, 727–734. b) T. Steiner, *Crystallogr. Rev.* **1996**, 6, 1–51. c) E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 1637–1641. d) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 290–296. e) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 441–449.
- [272] A. Rosiak, W. Frey, J. Christoffers, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 4044–4054.
- [273] M. D'Auria, V. Esposito, G. Mauriello, *Tetrahedron* **1996**, 52, 14253–14272.
- [274] S. Gu, H. Xu, N. Zhang, W. Chen, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 1677–1686.
- [275] a) E.-M. Pander, *Unveröffentlichte Ergebnisse*. b) E.-J. Vogt, *Dissertation*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2013**.
- [276] A. Marini, S. Macchi, S. Jurinovich, D. Catalano, B. Mennucci, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 10035–10044.
- [277] A.-L. Lücke, *Masterarbeit*, TU-Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2016**.
- [278] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5. Aufl., Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2003**.
- [279] S. Kolodych, E. Rasolofonjatovo, M. Chaumontet, M.-C. Nevers, C. Creminon, F. Taran, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 12278–12282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, 52, 12056–12060.
- [280] L. Stefaniak, *Tetrahedron* **1977**, 33, 2571–2575.
- [281] K. Turnbull, *J. Heterocycl. Chem.* **1985**, 22, 965–968.
- [282] D. M. Tessier, J. M. Clark, *J. Agric. Food Chem.* **1999**, 47, 3925–3933.
- [283] A. J. Hoefnagel, J. C. Monshouwer, E. C. G. Snorn, B. M. Wepster, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5350–5356.
- [284] L. Plougastel, O. Koniev, S. Specklin, E. Decuypere, C. Creminon, D.-A. Buisson, A. Wagner, S. Kolodych, F. Taran, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9376–9378.
- [285] G. Sreenilayam, R. Fasan, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 1532–1534.
- [286] J. Pospíšil, M. Potáček, *Tetrahedron* **2007**, 63, 337–346.
- [287] R. Rohlmann, T. Stopka, H. Richter, O. Garcia Mancheno, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 6050–6064.

- [288] M. Bellas, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc., C* **1966**, 189–192.
- [289] W. K. Chang, H. J. Tien, I. Kao, *Huaxue* **1991**, 49, 271–278.
- [290] R. Gawinecki, E. Kolehmainen, Z. Kucybała, B. Ośmiałowski, R. Kauppinen, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, 36, 848–854.
- [291] D. Azarifar, H. Ghasemnejad Bosra, M.-A. Zolfigol, M. Tajbaksh, *Heterocycles* **2006**, 68, 175–181.
- [292] C. Huo, H. Xie, C. Yang, J. Dong, Y. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 2179–2182.
- [293] a) J. C. Earl, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1956**, 75, 1080–1082. b) H. Kato, K. Nakahara, M. Ohta, *Nippon Kagaku Zasshi* **1956**, 77, 1304–1306.
- [294] D. C. Brown, K. Turnbull, *Synth. Commun.* **2013**, 43, 3233–3237.
- [295] T. Delaunay, M. Es-Sayed, J.-P. Vors, N. Monteiro, G. Balme, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011, 3837–3848.
- [296] R. S. Foster, H. Adams, H. Jakobi, J. P. A. Harrity, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 4049–4064.
- [297] S. Wiechmann, *Forschungspraktikum*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2013**.
- [298] S. A. Zotova, V. G. Yashunskii, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Trans.)* **1966**, 2, 1842–1846.
- [299] S. A. Zotova, V. G. Yashunskii, *Z. Organ. Khim.* **1965**, 1, 2218–2222.
- [300] S. Berger, *Tetrahedron* **1986**, 42, 2055–2062.
- [301] H. Cheng, B. Djukic, H. A. Jenkins, S. I. Gorelsky, M. T. Lemaire, *Can. J. Chem.* **2010**, 88, 954–963.
- [302] S. P. Westrip, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, 43, 920–925.
- [303] M. B. Duvall, *Masterarbeit*, University of Georgia, Athens (Georgia), **2013**.